

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'THOFF

FORTGEFÜHRT VON

K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

J. H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris,
J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck,
K. CRUSE-Clausthal, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-
Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo,
K. HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFIELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan),
G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg,
W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-Kiel,
R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen, R. G. W. NORRISH-Cambridge (Eng-
land), L. ONSAGER-New Haven, Conn., S. R. PALIT-Calcutta, L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-
Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V.
SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover,
Z. G. SZABÓ-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N.J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-
Göttingen, E. WICKE-Münster, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON

TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 29 - 30

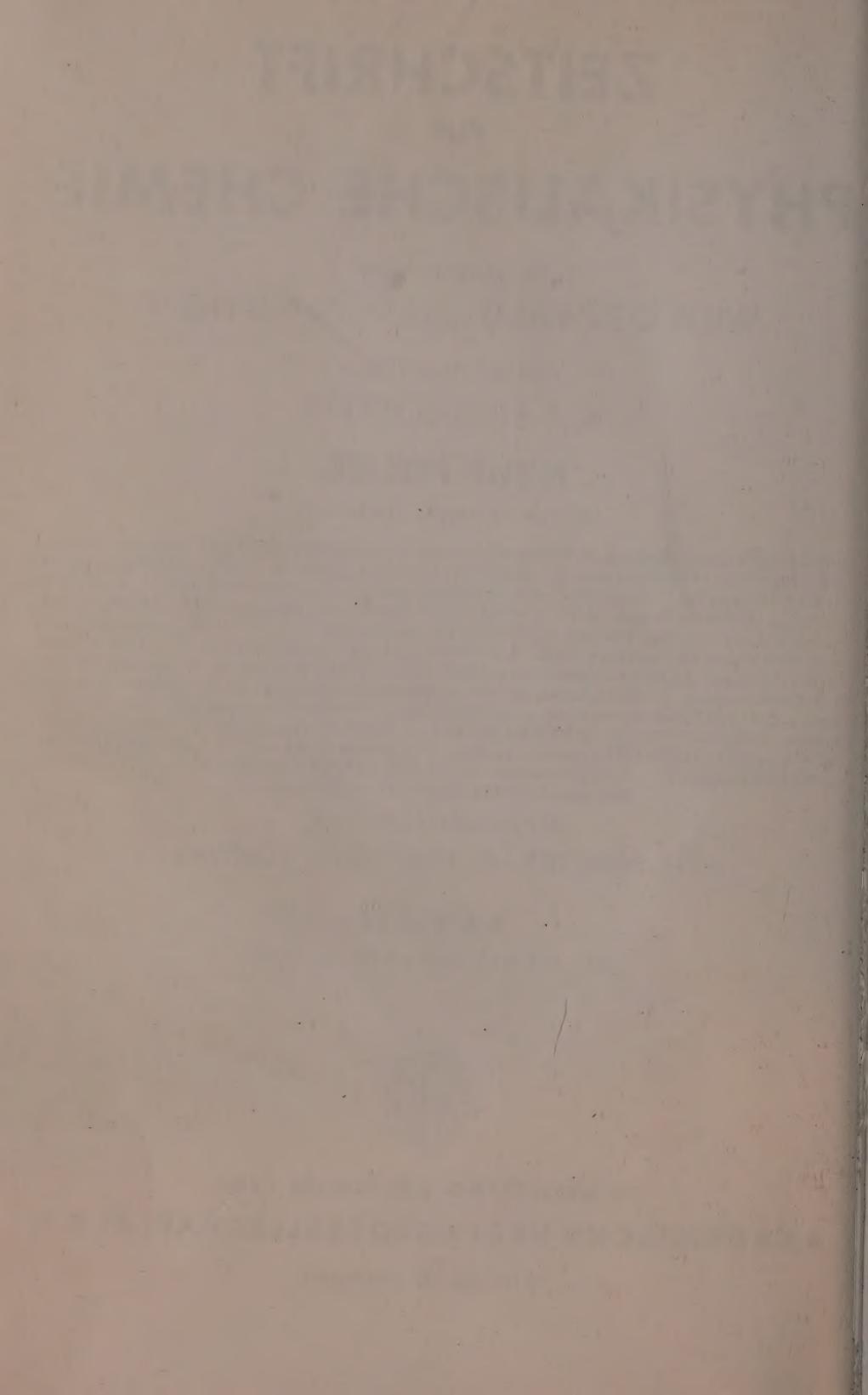
MIT 140 ABBILDUNGEN IM TEXT



FRANKFURT AM MAIN 1961

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



Inhalt von Band 29

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Juli 1961

R. Moraw und H. T. Witt, Über eine photochemische Reaktion bei der Photosynthese. IV. Mitteilung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1960.)	1
G. Zieger, A. Müller und H. T. Witt, Über eine photochemische Reaktion bei der Photosynthese. Tieftemperaturmessungen und Löschung durch paramagnetische Gase. V. Mitteilung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1960.)	13
R. Moraw und H. T. Witt, Zusammenhang zwischen Zellstruktur, Energiewanderung und Chlorophyllreaktion. Die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände des Chlorophylls in Pflanzenzellen. VI. Mitteilung. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1960.)	25
G. Wilhelm und G. Schneider, Verdampfungsgleichgewichte im System Stickstoff—Sauerstoff bei $77,50^\circ\text{K}$. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1960.)	43
S. Mrowec, Markenmethode in den Untersuchungen des Mechanismus der Oxydation von Metallen und Legierungen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1960.)	47
J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl, Untersuchungen über die Grundlagen der thermometrischen Titration. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1960.)	58
R. Benz und H. Schmalzried, Zur Messung der freien Bildungsenthalpien fester Phasen im System $PbO-SiO_2$ mit Hilfe galvanischer Festkörperketten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Dezember 1960.)	77
Siegfried Grossmann, Zur quantenmechanischen Behandlung unelastischer H_2-H -Stöße. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1960.)	83
S. K. Joshi and S. S. Mitra, Thermal Expansion of Ionic Crystals. (Received December 7, 1960.)	95
G. Sandstede, Über die energetische Auswertung von Adsorptionsisothermen, angewandt auf die Adsorption von Stickstoff und Argon an Bleiglanz. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1960.)	99
G. Sandstede, Thermodynamische Betrachtung zur BET-Theorie und zur Polanyi-Theorie der Gasadsorption. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1960.)	120
William J. James and M. E. Straumanis, Lattice Parameter and Coefficient of Thermal Expansion of Vanadium. With 4 figures. (Received December 12, 1960.)	134

Buchbesprechungen

Solid State Physics. Herausgegeben von <i>M. Désirant und J. L. Michiels.</i>	
Vol. 1, Part 1.	143
<i>E. A. Guggenheim, Elements of the Kinetic Theory of Gases</i>	143
Gas Chromatography Abstracts 1958. Herausgegeben von <i>C. E. H. Knapman and C. G. Scott</i>	144

Heft 3 und 4

Ausgegeben im August 1961

<i>Kurt Neumann und Bernhard Ramolla, Der Verdampfungskoeffizient des flüssigen und festen Quecksilbers in der Nähe des Gefrierpunktes. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1961.)</i>	145
<i>H. H. Kirchner, Ultrarot- und RAMAN-spektroskopische Untersuchung des 1,4-Dioxans. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1960.)</i>	166
<i>Ram Sahai Saxena and G. P. Saxena, Electrometric Study on Acid-Molybdate System and the Formation of Polyanions. With 5 figures. (Received December 5, 1960.)</i>	181
<i>L. F. R. Cafferata, J. E. Sicre und H. J. Schumacher, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Nitroxychlorid (NO_3Cl). (Eingegangen am 21. Dezember 1960.)</i>	188
<i>Walther Kleinpaul, Berechnung von Aktivierungsenergien. III. Grundlagen der klassisch-korpuskularen-Behandlung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1960.)</i>	201
<i>V. Sasisekharan, Dispersion of Optical Activity in Amino Acids and Proteins. With 7 figures. (Received December 23, 1960.)</i>	219
<i>A. K. Rai and R. C. Mehrotra, Some Lower <i>n</i>-Alkanoate Complexes of Bivalent Metals in Aqueous Solutions. Copper Mono-Aacetato and Zinc Mono-Aacetato Complexes. With 6 figures. (Received January 24, 1961.)</i>	237
<i>G. Geiseler und W. Thierfelder, Bestimmung der Bildungswärme des gasförmigen Methylnitrits. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1961.)</i>	248
<i>W. Spalthoff, Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Metallhydriden. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1961.)</i>	258
<i>Horst Leonhardt und Albert Weller, Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte bei der Fluoreszenzlösung. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 25. Juli 1961.)</i>	277
<i>D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten, Strahlenchemische <i>cis</i> \leftrightarrow <i>trans</i>-Umlagerung durch Energieübertragung. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 9. Juni 1961.)</i>	281

Buchbesprechungen

<i>Ia. B. Zeldovich and A. S. Kompaneets, Theory of Detonation</i>	284
<i>Heinz Farnow, Über Absorptionsspektroskopie</i>	284
<i>R. A. Robinson and R. H. Stokes, Electrolyte Solutions. 2. Auflage</i>	285
<i>K. Schwabe, Elektrometrische pH-Messungen unter extremen Bedingungen</i>	285
<i>W. Batel, Korngrößenmeßtechnik</i>	286
<i>R. C. Koch, Activation Analysis Handbook</i>	286
<i>Modern Aspects of Electrochemistry, No. 2. Hrsg. J. O'M. Bockris</i>	287

Heft 5 und 6

Ausgegeben im September 1961

<i>W. K. Behl and Harish C. Gaur</i> , Differential Thermal Analysis in the Study of Phase Changes in the Dehydration of Disodium Hydrogen Phosphate Hydrates. With 1 figure. (Received February 20, 1961)	289
<i>Alarich Weiss und K. Hattenbach</i> , Kernquadrupolkopplung und Ladungsverteilung im Natriumnitrit, $NaNO_2$. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Februar 1961)	293
<i>R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler</i> , Beeinflussung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme von <i>Fe, Ni, Cu, Zn</i> und <i>Ga</i> durch Adsorption von Kohlenmonoxid bei $90^\circ K$ und $293^\circ K$. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1961)	305
<i>Hermann Buchert und Werner Zeil</i> , Die Schwingungsspektren von $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi$. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1961)	317
<i>Horst Sackmann und Alfred Boczek</i> , Das Verhalten binärer flüssiger Mischphasen. II. Über die Zusatzkompressibilität beim Mischen in Systemen aus Tetrachloriden. (Eingegangen am 18. März 1961)	329
<i>W. Strohmeier und H. Mittnacht</i> , Reaktionsmechanismus und Kinetik der Austauschreaktion von <i>C-14-Benzol</i> mit <i>Benzolechromtricarbonyl</i> . Mit 3 Abbildungen (Eingegangen am 28. März 1961)	339
<i>Rolf Dreyer</i> , Über Halogensubstitutionsreaktionen am $PtCl_6^{2-}$ -Komplex. Das System $PtCl_6^{2-}-Br^-$. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1961)	347
<i>G.-M. Schwab, Werner Schmatz und Heinrich Noller</i> , Die Kinetik der Äthylen-Hydrierung an Nickel bei höherem Druck. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1961)	356
<i>Walter Walisch und Friedrich Becker</i> , Kontinuierliche Temperaturregelung mit Hilfe eines optisch gesteuerten Regelthermometers. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1961)	371
<i>Motoo Yasuda</i> , Stability of Complexes of Several 8-Substituted Quinoline Derivatives Formed with Bivalent Metals. (Received April 5, 1961)	377
<i>W. Lorenz und G. Salie</i> , Reaktionsschritte der elektrochemischen Phasengrenzreaktion. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. April 1961) .	390
<i>E. Lippert, D. Oechssler und H. Feldbauer</i> , Chemische Verschiebung der magnetischen Protonenresonanz im System Trifluoressigsäure/Perfluormethylcyclohexan. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 17. Juli 1961)	397
<i>Ernst Lippert und Dieter Oechssler</i> , UV-absorptionsspektroskopische Messungen über die Elektronenstruktur von Karbonsäuredimeren und über die Natur der Wasserstoff-Brückenbindung. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 27. Juni 1961)	403
<i>G. Salie und W. Lorenz</i> , Potentialabhängigkeit und Ladungsübergangskoeffizienten der Tl/Tl^+ -Reaktion. Mit 4 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 21. Juli 1961)	408

Buchbesprechung

<i>Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. Vol. 3 and 4.</i>	413
<i>Autorenregister von Band 29</i>	414

Über eine Chlorophyllreaktion bei der Photosynthese

IV. Mitteilung

Von

R. MORAW und H. T. WITT

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. November 1960)

Von sechs bei der Photosynthese auftretenden kurzzeitigen Absorptionsänderungen wird der Typ 1 eingehender untersucht. Der Typ 1 ist sehr wahrscheinlich einer Reaktion am Chlorophyll-a zuzuordnen. — Dies Ergebnis wird abgeleitet aus der Messung der Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge, der Wasserstoffionenkonzentration und durch Messung der Absorptionsänderungen an verschiedenen Algentyphen.

§ 1. Übersicht

Bei Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht konnten an grünen Pflanzenzellen unter physiologischen Bedingungen inzwischen sechs verschiedene Typen von kurzzeitigen Absorptionsänderungen ausgemessen werden^{1—9}.

Typ 0: Die Absorptionsänderungen Typ 0 beschreiben die $\pi-\pi^*$ -Chlorophylltriplettzustände *Chl***, siehe^{4,5}. Die Tripletzustände treten offenbar nur in Erscheinung, wenn man die Energieleitung durch Veränderung der Chlorophyllanordnung unterbricht; siehe insbesondere⁷.

¹ H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 253.

² H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 283.

³ H. T. WITT und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 1.

⁴ H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 127; Z. Naturforsch. **13b** (1958) 822.

⁵ H. T. WITT, R. MORAW, A. MÜLLER, B. RUMBERG und G. ZIEGER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 181.

⁶ G. ZIEGER, A. MÜLLER und H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **29** (1961) 13.

⁷ R. MORAW und H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **29** (1961) 25.

Typ 1: Absorptionsänderungen bei 435 und 520 m μ bedeuten eine Reaktion am Chlorophyll-a; siehe ^{1,4,5}. Es handelt sich um die Bildung eines bisher nur in der Pflanzenzelle beobachteten Chlorophyll-zustandes *Chla^{*}*. Einzelheiten siehe diese Arbeit und insbesondere ^{6,7}.

Typ 2a: Absorptionsänderungen an Grünzellen bei 400, 420 und 555 m μ bedeuten die Oxydation von Cytochrom (*f*): *Cyt* \rightarrow *Cyt*⁺; siehe ^{8,9}.

Typ 2b: Absorptionsänderungen bei 475 und 515 m μ werden durch die Photoreduktion eines Stoffes *X* verursacht: *X* \rightarrow *X*⁻. Möglicherweise handelt es sich um die Reduktion eines Plastochinon; siehe ^{1,2,3,9}.

Typ 2c: Absorptionsänderungen bei 430 m μ und 703 m μ * bedeuten sehr wahrscheinlich die Photooxydation eines Chlorophyls: *C* \rightarrow *C*⁺; siehe ^{9b}.

Es konnte nachgewiesen werden, daß die Reaktionen Typ 2 in zwei verschiedenen Lichtreaktionen entstehen⁹.

In einer Lichtreaktion erfolgt die Oxydation von *C* und *Cyt*, in einer anderen die Reduktion von *X*. Über den Zusammenhang dieser Reaktion s. Zitat ⁹.

Typ 3: Diese Absorptionsänderungen beschreiben den zeitlichen Verlauf der an die Primärvorgänge ankoppelbaren Redoxreaktion von Dichlorphenol-Indophenol³.

In der vorliegenden Arbeit wird der Typ 1 eingehender beschrieben.

§ 2. Experimentelles

Die Versuche wurden mit der in ¹⁰ beschriebenen Meßanordnung ausgeführt. In Abweichung von ¹⁰ wurde die Blitzlampe unmittelbar neben der Küvette angebracht. — Einzelheiten über das verwendete Versuchsmaterial sind in ¹ beschrieben.

Bei den Absorptionsänderungen Typ 1 stellt sich zunächst die Frage, wie man diese Reaktion für sich, ohne die störende Wechselwirkung mit den anderen Absorptionsänderungen, untersuchen kann. — Die Tripletzustände des Chlorophylls (Typ 0) treten nur bei künst-

* Die Absorptionsänderungen bei 703 m μ wurden ausführlich von Kok beschrieben; siehe B. Kok, Acta Botan. Néerl. 6 (1957) 316 und B. Kok and G. Hoch, in Mc ELROY, Light and Life (1961) 397.

⁸ A. MÜLLER and H. T. WITT, Nature [London] 189 (1961) 944.

⁹ H. T. WITT, A. MÜLLER und B. RUMBERG, a) Nature [London] 191 (1961) 194 und Angew. Chem. 73, 507 (1961), b) Nature [London] (im Druck).

¹⁰ H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge 20 (1959) 193.

licher oder natürlicher Separation der Chlorophyllmoleküle in Erscheinung (mutierte Chlorella, chlorophyllarme Chlorella); genaueres in⁷. — Die Absorptionsänderungen Typ 3 treten natürlich nur bei Zusatz des HILL-Reagenz in Erscheinung. Die Absorptionsänderungen Typ 1, Typ 2a, 2b und 2c treten aber gemeinsam auf. Doch ist die Lebensdauer von Typ 1 (10^{-5} sec) tausendmal kleiner als die von Typ 2 (10^{-2} sec). Außerdem unterscheidet sich der Typ 1 von Typ 2 in der Abhängigkeit von der Wellenlänge, der Bestrahlungsstärke, der Temperatur und der Wasserstoffionenkonzentration. Auf Grund dieser Unterschiede kann man die Reaktionen voneinander getrennt untersuchen.

§ 3. Temperatur- und Zeitabhängigkeit

Die Absorptionsänderungen Typ 1 werden an Chlorella bis zu Temperaturen von etwa 60°C beobachtet. Oberhalb von 60°C treten an Stelle von Typ 1 die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Tripletzustände Typ 0 des Chlorophylls in Erscheinung⁷. Zu tiefen Temperaturen hin sind die Absorptionsänderungen auch bei -200°C noch zu beobachten. Über quantitative Messungen bei -160°C wird in⁶ berichtet.

Da der Typ 2b bei 50°C unterbunden wird, kann man nach Temperung bei 50°C und anschließender Abkühlung den Typ 1 bei $520\text{ m}\mu$ auch bei Zimmertemperatur für sich allein ausmessen.

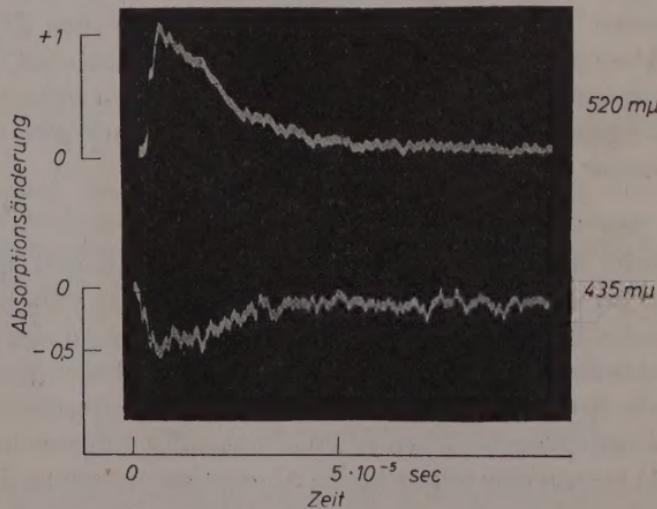


Abb. 1. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an Chromatophorenbruchstücken von Spinat bei $520\text{ m}\mu$ und $435\text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit. Unter Berücksichtigung der Blitzdauer ($\sim 5 \cdot 10^{-6}$ sec) ergibt sich für den Typ 1 eine Halbwertszeit von $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ sec. Temperatur 20°C .

Die Größenordnung der Absorptionsänderungen beträgt bei nahezu Sättigungsintensität etwa 1%.

Die Absorptionsänderungen entstehen unmittelbar mit der Blitzlichteinstrahlung (Blitzlichtdauer $5 \cdot 10^{-6}$ sec). Ihre Lebensdauer beträgt bei $20^\circ\text{C} \sim 2 \cdot 10^{-5}$ sec (siehe Abb. 1). Diese Messungen wurden einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit entnommen*.

§ 4. Absorptionsänderungen bei Streulichtverminderung

Aus Messungen der Absorption an ganzen Zellen ist bekannt, daß das an ganzen Zellen gemessene Absorptionsspektrum sich wesentlich von dem der extrahierten Pigmente unterscheidet. Dies kommt durch zwei verschiedene Ursachen zustande: 1. durch die an den ganzen Zellen stattfindende Lichtstreuung¹¹ und 2. durch die Pigmentanhäufung in den Zellen¹². Beide Einflüsse müssen verringert werden, um ein möglichst unverfälschtes Spektrum der Absorptionsänderungen zu erhalten.

Das auf die Chlorella-Suspension auffallende Meßlicht durchdringt zum Teil die pigmentierten Zellen; zum Teil wird es an den Zellen gestreut. Das gesamte von der Photozelle aufgefangene Meßlicht sei formal in einen gestreuten und mit den Pigmenten nicht in Berührung gekommenen Anteil $I_{s(\lambda)}$ und in einen durch die Pigmente durchgegangenen Anteil $I_{(\lambda)}$ zerlegt. Der von der Photozelle aufgefangene Streulichtanteil $I_{s(\lambda)}$ trägt nicht zur Anzeige der in den Zellen auftretenden Absorptionsänderungen bei. Dieser „Leerlichtanteil“ bewirkt, daß die gemessenen Absorptionsänderungen mit einem Fehler behaftet sind. Für die gemessenen Absorptionsänderungen ergibt sich daher als Korrekturfaktor

$$(I_{(\lambda)} + I_{s(\lambda)})/I_{(\lambda)}. \quad (1)$$

Um den durch Streuung bedingten Fehler klein zu halten, muß man versuchen, das Streulicht zu vermindern. Das gelingt teilweise durch Anpassung der Brechzahl des umgebenden Mediums an die der Zellmembran. Als ein geeignetes und leicht zu handhabendes Medium hat sich Glycerin erwiesen¹³. In Abb. 2 ist das Differenzspektrum einer Suspension von Chlorella-Zellen in Phosphatpuffer aufgezeichnet. Man mißt um $435 \text{ m}\mu$ nur eine relativ kleine Absorptionsänderung, die außer-

* B. RUMBERG, H. T. WITT, in Vorbereitung.

¹¹ P. LATIMER and E. RABINOWITCH, Arch. Biochem. Biophysics **84** (1959) 428.

¹² L. N. M. DUYSENS, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **19** (1956) 1.

¹³ P. LATIMER, Plant Physiol. **34** (1959) 193.

dem noch vom jeweiligen Zustand der Zellen (Zellalter, Zellgröße, Chlorophyllgehalt) abhängig ist. Wie aus Abb. 2 weiterhin ersichtlich ist, ermöglicht die Streuverminderung durch Glycerin eine genauere Messung der Absorptionsänderungen im blauen Spektralbereich.

Um auszuschließen, daß die Zellen durch das Glycerin chemisch angegriffen werden, wurden die Zellen zur Verminderung der Lichtstreuung vergleichsweise auch in einer 25%igen Lösung von Serumalbumin suspendiert¹³. Dabei ließen sich gegenüber dem in Glycerin gemessenen Differenzspektrum praktisch keine Unterschiede feststellen.

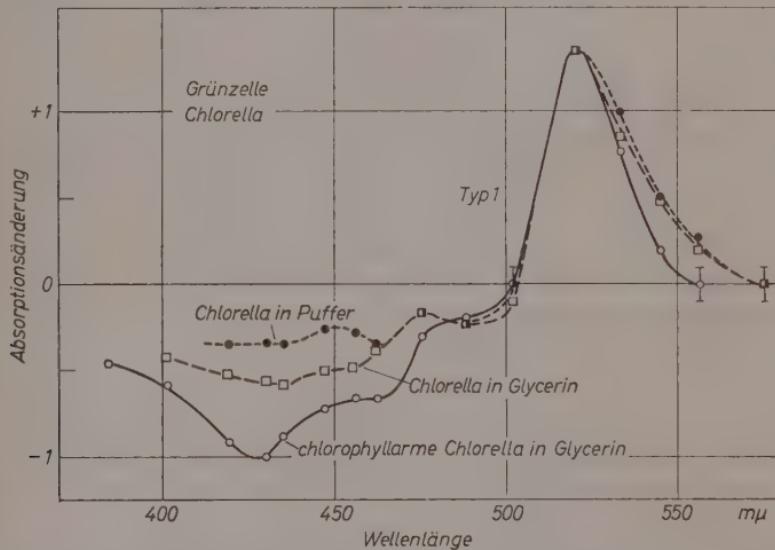


Abb. 2. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an Chlorella in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20 °C. Die Absorptionsänderungen wurden in wässriger Pufferlösung ($pH\ 6,5$) und — zur Verminderung der Lichtstreuung — in Glycerin gemessen. Außerdem wurde die Messung an chlorophyllarmen (10% Chlorophyllgehalt der Normalzelle) Chlorella-Zellen in Glycerin durchgeführt. Die Kurven sind bei $520\ m\mu$ normiert. In dieser wie in den folgenden Abbildungen ist an der Nulllinie die Größe des Spitze-Spitze-Rauschens eingetragen. Die Fehlerbreite ist durch die effektive Rauschbreite bestimmt, die bei 10 KHz Bandbreite $1/8$ des Spitzenrauschen beträgt¹⁰.

§ 5. Absorptionsänderungen an chlorophyllarmen Zellen

Wie im vorigen Paragraphen erwähnt wurde, wird die Absorption an Zellen nicht nur durch die Streuung, sondern auch durch die Wirkung der in den Zellen vorhandenen Pigmentanhäufungen verfälscht.

Dies hat zur Folge, daß die hinsichtlich des Streulichtes korrigierten Absorptionsänderungen (§ 4) noch mit einem durch die Pigmentanhäufung zustande kommenden Fehler behaftet sind. Aus¹² errechnet man als Korrekturfaktor

$$1/T_p, \quad (2)$$

wobei T_p die mittlere Transmission eines Partikels, also die einer *Chlorella*-Zelle ist. Der dadurch bedingte Fehler ist in Bereichen großer Absorption, z. B. bei $435 \text{ m}\mu$, von der Größe der gemessenen Absorptionsänderungen. Der durch die Anhäufung der Pigmente in den Zellen verursachte Fehler kann also verminderd werden durch Messung an schwächer pigmentierten Zellen oder durch Messung an Zellbruchstücken (Chromatophoren). Die Pigmentierung kann man vermindern, indem man die Untersuchungen an chlorophyllarmen Zellen ausführt. Chlorophyllarme Versuchsobjekte können ohne Verminderung der Photosynthese durch Stickstoffmangel erzeugt werden¹⁴. Kultiviert man nämlich *Chlorella* in einer von stickstoffhaltigen Salzen freien Nährlösung mit 2% Glucose, so beachtet man eine Abnahme des Chlorophyllgehaltes pro Zelle, weil die stickstoffbedürftigen Zellen das stickstoffhaltige Chlorophyll abbauen.

In Abb. 2 wird ein Differenzspektrum gezeigt, das an einer Suspension chlorophyllärmer Zellen von *Chlorella* in Glycerin gemessen wurde. Die Zellen enthielten nur noch 10% des Chlorophylls einer Normalzelle. Das Differenzspektrum zeigt eine weitere Vergrößerung der Absorptionsänderungen, und zwar wie erwartet, vorwiegend im Bereich großer Absorption um $435 \text{ m}\mu$.

§ 6. Absorptionsänderungen an isolierten Chromatophoren

Der durch die Pigmentanhäufung in den Zellen bedingte Fehler kann nach (2) auch durch Messung an kleineren Teilchen, also an Zellbruchstücken (Chromatophorenbruchstücken) verminderd werden. Darum wurden die Absorptionsänderungen vom Typ 1 auch an Chromatophorenbruchstücken von *Spinat* und von *Chlorella* untersucht. Die Chromatophorenbruchstücke sind nach mikroskopischer Abschätzung etwa 10 mal kleiner als die Zellen von *Chlorella* (mittlerer Durchmesser $\leq 0,5 \mu$). Ferner sind die Bruchstücke nicht mit einer streuenden Zellmembran umgeben.

¹⁴ A. PIRSON und G. WILHELMI, Z. Naturforsch. 5b (1950) 211.

Aus beiden Gründen mißt man an isolierten Chromatophorenbruchstücken bereits in Phosphatpuffer ein Differenzspektrum, das nahezu mit dem an ganzen Zellen unter optimalen Bedingungen gemessenen (chlorophyllarm und in Glycerin) übereinstimmt (Abb. 3).

Die Chromatophorenbruchstücke von *Spinat* wurden mechanisch isoliert und zerkleinert (Mörser). Die Bruchstücke von *Chlorella* wurden durch Einwirkung von Schall hergestellt. Aus der Übereinstimmung der an beiden Bruchstücken gemessenen Differenzspektren mit den an ganzen Zellen gemessenen folgt, daß die Präparationsmethode keinen schädigenden Einfluß auf die Absorptionsänderungen vom Typ 1 ausübt. Für das folgende (siehe § 8) wichtig ist jedoch der Umstand, daß die Absorptionsänderungen Typ 2 durch die Schallanwendung unterbunden werden.

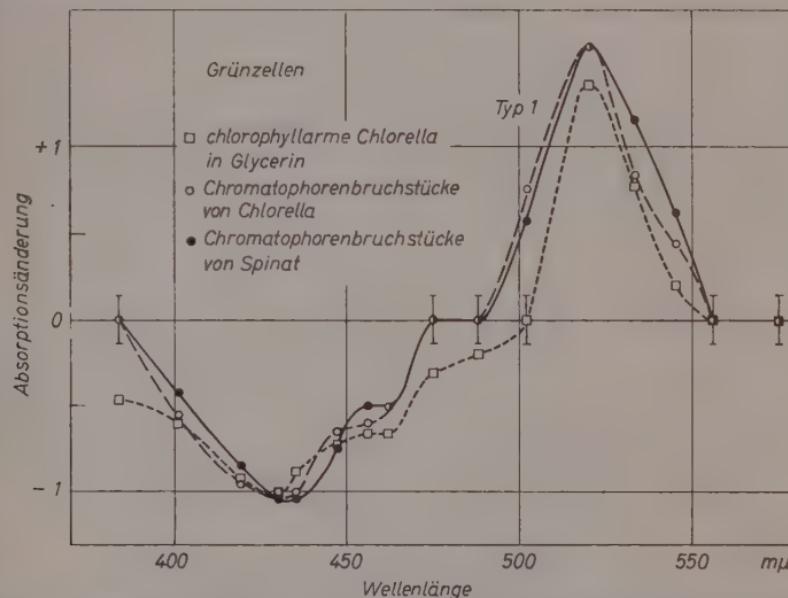


Abb. 3. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an Grünzellen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20 °C. pH = 6,5. Die Absorptionsänderungen sind bei 435 mμ normiert

Die maximale Absorptionsabnahme bei 435 mμ weist auf den Abbau eines Stoffes hin, der in vivo eine maximale Absorption bei 435 mμ besitzen muß. Dies trifft für das Chlorophyll-a zu. Da gleichzeitig bei 520 mμ eine neue Absorption entsteht, ist es wahrscheinlich, daß der Typ 1 eine Umwandlung des Chlorophyll-a in ein durch eine Absorptionsbande bei 520 mμ gekennzeichnetes Chlorophyll-a-Derivat anzeigt. Diese Zuordnung kann man durch die folgenden Ergebnisse eingehender beweisen.

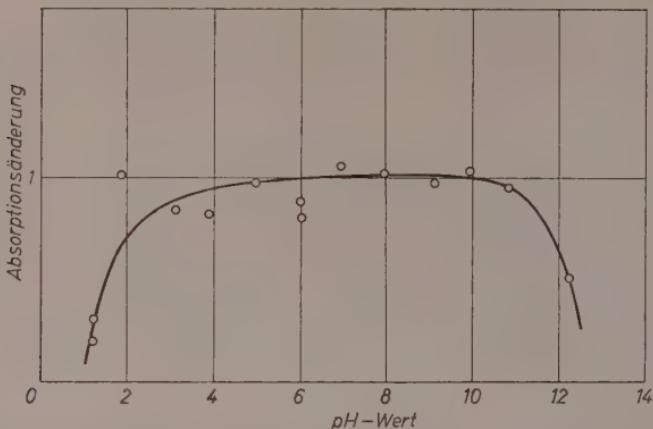


Abb. 4. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an Chromatophorenbruchstücken von Spinat bei $520 \text{ m}\mu$ in Abhängigkeit vom pH-Wert. Temperatur 20°C . Die pH-Werte wurden mit folgenden Lösungen eingestellt: Natriumcitrat-Salzsäure, Dinatriumhydrogenphosphat-Citronensäure (MACLOAINE-Puffer), Kaliumcarbonat-Kaliumbicarbonat, Natriumhydrogenphosphat-Kaliumdihydrogenphosphat (SÖRENSEN-Puffer), Natronlauge

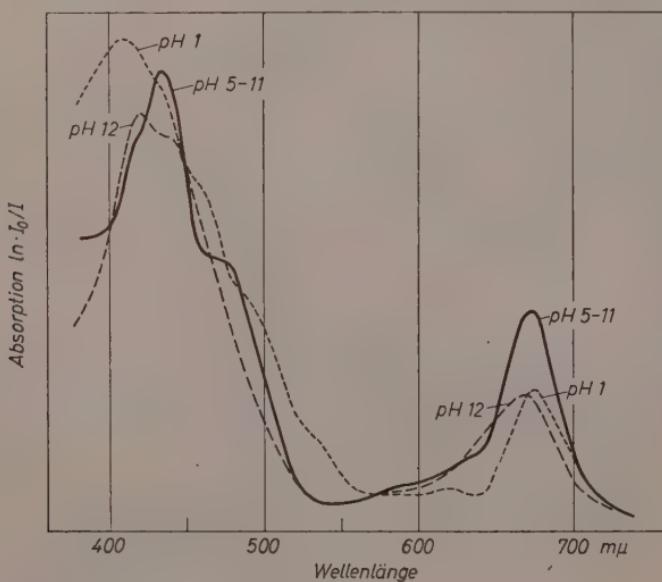


Abb. 5. Absorption von Chromatophorenbruchstücken (Spinat) bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Absorptionsmessung wurde zur Verminderung der Fehler durch Streulicht mit Streuscheiben durchgeführt [diese Methode ist beschrieben in K. SHIBATA, Z. Biochem. 45 (1958) 599]

§ 7. Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration

Die folgenden Untersuchungen wurden an den Chromatophoren von Spinat durchgeführt, weil sich in ganzen Zellen der *pH*-Wert der Pufferlösung nur sehr langsam einstellt.

Die Absorptionsänderungen vom Typ 1 sind — wie aus Abb. 4 ersichtlich — in einem *pH*-Bereich zwischen *pH* 4 und *pH* 11 vom *pH*-Wert nahezu unabhängig. Oberhalb von *pH* 11 und unterhalb von *pH* 2 treten die Absorptionsänderungen jedoch praktisch nicht mehr in Erscheinung. In diesen Bereichen finden offenbar starke Veränderungen in der Zelle statt. Zum Vergleich wurde die optische Absorption der Chromatophoren bei verschiedenen *pH*-Werten ausgemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 5 registriert. In Übereinstimmung mit Abb. 4 treten oberhalb von *pH* 11 und unterhalb von *pH* 2 starke Veränderungen im Absorptionsspektrum in Erscheinung. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß in diesen *pH*-Bereichen die rote (677 m μ) und blaue (436 m μ) Absorptionsbande des Chlorophyll-a abgebaut wird und an anderer Stelle neue Banden entstehen. Die neue Bande bei z. B. 410 m μ bei *pH* \approx 1 ist sehr wahrscheinlich mit der Bildung von Phaeophytin-a (*Mg*-freies Chlorophyll-a) verknüpft. Die neuen Banden um 650 m μ und 420 m μ bei *pH* \approx 11 entstehen sehr wahrscheinlich durch eine Abspaltung von Estergruppen vom Chlorophyll¹⁵.

Die Absorptionsänderungen Typ 1 verschwinden also in demselben *pH*-Bereich, in dem eine chemische Veränderung am Chlorophyll erfolgt. Dies ist ein zweiter Hinweis dafür, daß der Typ 1 durch eine Reaktion am Chlorophyll zustande kommt.

§ 8. Absorptionsänderungen an Algenarten mit verschiedenen Farbstoffkomponenten

Die Absorptionsänderungen wurden außer an Grünalgen (*Chlorella vulgaris*) auch an Rotalgen (*Porphyridium cruentum*), an Braunalgen (*Ectocarpus confervoides*), an Kieselalgen (*Nitzschia palea*) und an Blaualgen (*Anabaena cylindrica*) untersucht*. Diese verschiedenen Algen sind, wie schon ihre Namen andeuten, mit ganz verschiedenen Farbstoffen ausgerüstet. An allen Algen kann man ausgeprägte Absorptionsänderungen beobachten. Die Absorptionsänderungen

* Herrn Prof. von DENFFER, Gießen, Herrn Doz. Dr. KESSLER und Herrn Prof. von STOSCH, Marburg, danken wir sehr für die Überlassung von Algen.

¹⁵ E. L. SMITH, J. gen. Physiol. 24 (1941) 565.

setzen sich — ähnlich wie an den Grünzellen — aus verschiedenen Typen zusammen. Das erkennt man z. B. an den Blaualgen daran, daß in verschiedenen Wellenlängenbereichen verschiedene Halbwertszeiten (zwischen 10^{-4} sec und 10^{-2} sec) zu beobachten sind. Es erhebt sich die Frage, ob unter den verschiedenen Typen von Absorptionsänderungen der an den Grünalgen einer Chlorophyll-a-Reaktion zugeordnete Typ 1 eventuell in allen Algen gemeinsam auftritt. Denn alle Algen sind mit Chlorophyll-a ausgerüstet.

Solche Untersuchungen lassen sich aus folgenden zwei Gründen am besten mit den durch Schalleinwirkung hergestellten Chromatophorenbruchstücken durchführen: An mit Schall hergestellten Bruchstücken konnte nämlich an der Grünalge Chlorella bereits gezeigt werden, daß an diesen Bruchstücken nur der Typ 1 ohne die Überlagerung mit den anderen Typen auftritt. Offenbar werden durch die Beschallung die an den anderen Typen beteiligten Stoffe zerstört. Außerdem sind die durch Beschallung erzeugten sehr kleinen Versuchsobjekte für die Ermittlung des genauen Differenzspektrums besser geeignet als ganze Zellen (siehe § 5 und 6).

In Abb. 6 sind die Absorptionsänderungen von Chromatophorenbruchstücken verschiedener Algen dargestellt. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Algentyphen zeigt, daß an allen Algen eine maximale Absorptionsabnahme bei $435 \text{ m}\mu$ und eine maximale Absorptionszunahme bei $\sim 520 \text{ m}\mu$ auftritt. Auch bei den anderen Wellenlängen sind die Absorptionsänderungen an den verschiedenen Algentyphen untereinander zumindestens qualitativ vergleichbar, z. B. mißt man jeweils an den Bruchstücken um $480 \text{ m}\mu$ keine Absorptionsänderungen. Die für den Typ 1 charakteristischen Absorptionsänderungen treten also an den Chromatophoren aller untersuchten Algen in Erscheinung. Eine quantitative Übereinstimmung mit Abb. 3 ist allerdings nicht festzustellen. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß bei der Herstellung der in Abb. 6 aufgeführten Chromatophoren durch Schall die Struktur teilweise beschädigt wurde. Dies führt zur Ausbildung von $\pi-\pi^*$ -Tripletztständen⁷, wodurch die Spektren verfälscht werden können. Die untersuchten Algen enthalten als gemeinsame Farbstoffkomponente nur das Chlorophyll-a und das β -Carotin. Die Beteiligung des Carotins an den Absorptionsänderungen vom Typ 1 kann durch folgenden Versuch mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden: Behandelt man gefriergetrocknete Chromatophoren von Spinat mit Petroläther, so lassen sich dabei die Carotinoide weitgehend extrahieren; dieses Ergebnis

wurde durch Absorptionsmessung und chromatographische Analyse sichergestellt. Resuspendiert man die von den Carotinoiden nahezu befreiten Chromatophoren in Puffer, so beobachtet man weiterhin die Absorptionsänderungen vom Typ 1. Dies ist ein dritter Hinweis dafür, daß die Absorptionsänderungen vom Typ 1 sehr wahrscheinlich eine Reaktion am Chlorophyll-a anzeigen.

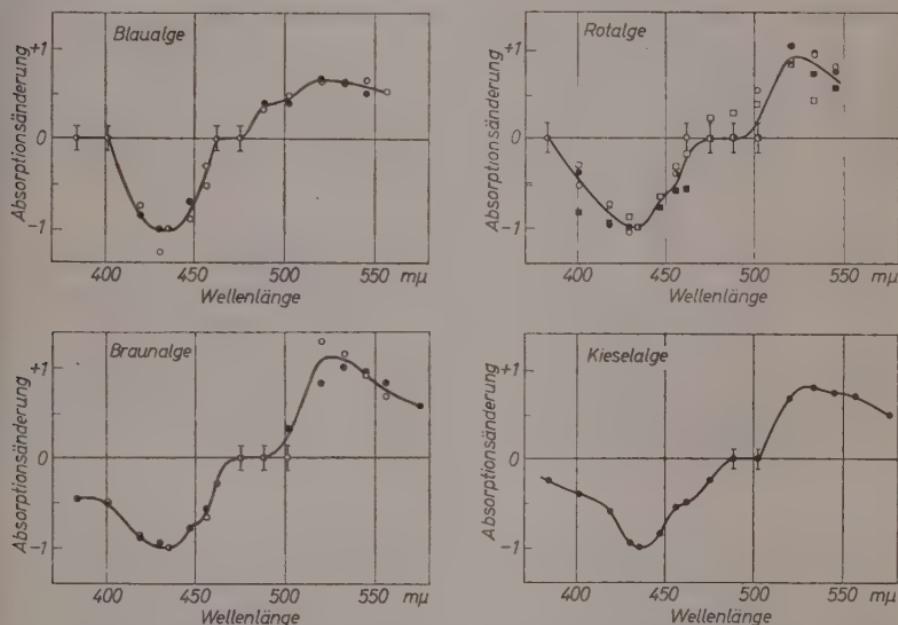


Abb. 6. Relative Absorptionsänderungen an den Chromatophorenbruchstücken von Rotalgen (*Porphyridium cruentum*), Braunalgen (*Ectocarpus confervoides*), Kieselalgen (*Nitzschia palea*) und Blaualgen (*Anabaena cylindrica*) in wäßriger Pufferlösung ($pH\ 6,5$). Temperatur 20°C

Es wurde festgestellt, daß durch die Beschallung von Grünzellen keine Farbstoffe von den Chromatophoren abgesprengt werden. Dies gilt auch für beschallte Kiesel- und Braunalgen. Bei der Beschallung von Blaualgen und Rotalgen wird dagegen ein Teil der wasserlöslichen Farbstoffe Phycocyanin und Phycoerythrin von den Chromatophoren abgelöst.

§ 9. Zusammenfassung und Diskussion

1. Die an Pflanzenzellen kurzzeitig ($2 \cdot 10^{-5}$ sec) auftretenden Absorptionsänderungen Typ 1 zeigen bei $435\text{ m}\mu$ ein ausgeprägtes negatives Maximum. Die Lage dieser Änderungen fällt mit dem Maximum der blauen Chlorophyllbande zusammen.

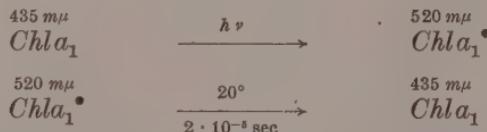
2. Die Absorptionsänderungen Typ 1 zeigen dieselbe Abhängigkeit vom *pH*-Wert wie die Absorptionsbanden des Chlorophylls.

3. Entsprechende Absorptionsänderungen treten an allen untersuchten Algentyphen auf, die als gemeinsame Farbstoffkomponente Chlorophyll-a enthalten.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß der Typ 1 sehr wahrscheinlich durch eine Reaktion am Chlorophyll-a verursacht wird.

Ein endgültiger Beweis wäre erst gegeben durch den Nachweis von Absorptionsänderung in der roten Chlorophyllbande bei $\sim 680 \text{ m}\mu$. Dieser war nicht möglich, weil in diesem Gebiet die intensive Chlorophyll-Fluoreszenz die Messung von kleinen (1%) und kurzzeitigen (10^{-5} s) Absorptionsänderungen verhindert.

Aus der Größe der Absorptionsänderungen kann abgeschätzt werden, daß nur ein sehr kleiner Teil, etwa 1% des insgesamt vorhandenen Chlorophylls, im folgenden mit *Chla*₁ bezeichnet, die Reaktion Typ 1 verursacht. Aus der positiven Absorptionsänderung bei $520 \text{ m}\mu$ folgt, daß das gebildete Chlorophyll-a₁-Derivat *Chla*₁[•] eine Absorptionsbande bei $520 \text{ m}\mu$ besitzt. Die Bildung von *Chla*₁[•] erfolgt unmittelbar mit der Blitzlichteinstrahlung; die Lebensdauer von *Chla*₁[•] beträgt $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ bei 20°C .



Es ist bekannt, daß bei der Photosynthese in der Pflanzenzelle etwa nur 1% des Gesamtchlorophylls photochemisch aktiv ist. Möglicherweise ist dieser die Photosynthese sensibilisierende Anteil mit *Chla*₁ identisch.

Über die Eigenschaften des Chlorophyll-a-Derivates *Chla*₁[•] wird in der folgenden Arbeit berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

Eigenschaften der Chlorophyllreaktion

Tieftemperaturmessungen und Lösung durch paramagnetische Gase

V. Mitteilung

Von

G. ZIEGER, A. MÜLLER und H. T. WITT

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. November 1960)

In der IV. Mitteilung¹ wurde nachgewiesen, daß die kurzzeitigen Absorptionsänderungen Typ 1 in Pflanzenzellen wahrscheinlich durch eine Reaktion am Chlorophyll-a zustande kommen. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß es sich bei dieser Reaktion Typ 1 möglicherweise um die Bildung eines metastabilen Zustandes handelt. Dies wird abgeleitet aus dem Verhalten der Absorptionsänderungen im Vakuum, aus Messungen bei -160°C und aus der Reaktion mit paramagnetischen Gasen. — Der metastabile Zustand ist nicht mit dem bekannten $\pi-\pi^*$ -Tripletzustand identisch.

Experimentelles

Die Versuche wurden mit der in Zitat² beschriebenen Meßanordnung ausgeführt. Es wurde eine Spezialküvette in Verbindung mit einer Hochvakuumapparatur benutzt (siehe Abb. 1). Die Versuchsobjekte befinden sich auf einem Glasträger; dieser kann über einen Kupferrahmen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Als Versuchs-

¹ R. MORAW und H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **29** (1961) 1.

² H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 193.

objekte wurden Chromatophorenbruchstücke* von Spinat verwendet (Herstellung siehe ³).

Für die Untersuchungen im Vakuum und bei tiefen Temperaturen wurden Objekte benutzt, die nach dem Resuspendieren in Wasser (20°C) die gleiche photochemische Aktivität zeigten wie die frische Suspension. Für diese Anforderungen haben sich gefriergetrocknete

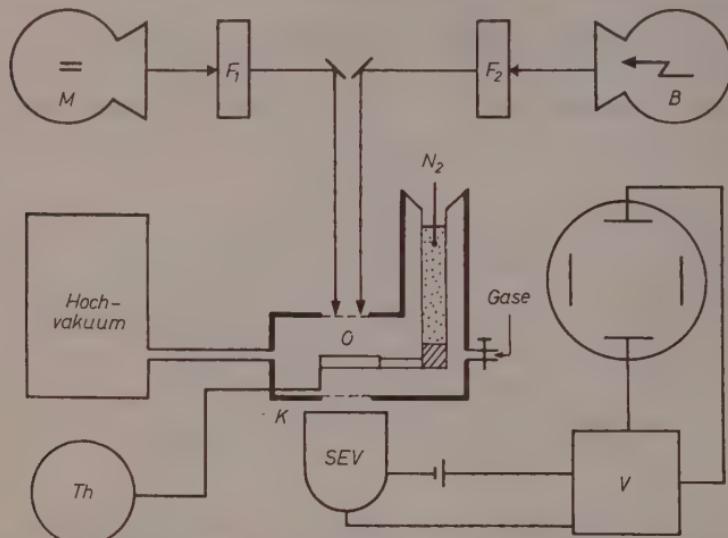


Abb. 1. Schema der Meßanordnung: M = Meßlichtquelle, B = Blitzlichtquelle, F = Interferenz- und Glasfilter, O = Objekte, N_2 = flüssiger Stickstoff, Th = Thermoelement, SEV = Sekundärelektronenvervielfacher, V = Verstärker. Einzelheiten der Meßanordnung siehe Abb. 2 in Zitat ²

Chromatophorenbruchstücke⁴ als besonders geeignet erwiesen. Dazu wurde die frische Suspension rasch mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Trocknung der auf diese Weise gefrorenen Präparate erfolgt durch Sublimation des Eises mit Hilfe einer Hg -Diffusions-Pumpe.

Auf Grund der Erfahrung, die CLENDENNING und GORHAM⁴ bei der Gefrier-trocknung von Chromatophoren gemacht haben, wurde der zu trocknenden Chromatophoren-Suspension Saccharose zugesetzt. Offenbar schützen die Zuckermoleküle das empfindliche System vor Zerstörungen beim Einfrieren der Chromatophoren-Suspensionen. Nach eigenen Erfahrungen erwies es sich am

* Chromatophorenbruchstücke = Chloroplastenbruchstücke

³ H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 253.

⁴ K. A. CLENDENNING and P. R. GORHAM, Canad. J. Res., Sect. C **28** (1950)

günstigsten, den Chlorophyll- und Zuckergehalt der einzufrierenden Suspensionen so aufeinander abzustimmen, daß auf ein Chlorophyllmolekül 100 Zuckermoleküle entfielen.

Ändert man dieses Verhältnis in Richtung geringeren Zuckergehaltes, so tritt die photochemische Aktivität nicht wieder voll in Erscheinung.

Die Unversehrtheit der photochemischen Aktivität der gefriergetrockneten Chromatophorenbruchstücke wurde mit Hilfe der HILL-Reaktion (Einzelheiten siehe³) nachgewiesen. Dazu wurden die Chromatophorenbruchstücke im Anschluß an die Gefriertrocknung und Tieftemperaturbehandlung in Wasser resuspendiert. Als Elektronen-Akzeptor wurde *p*-Benzochinon und $K_3[Fe(CN)_6]$ verwendet. Der freiwerdende Sauerstoff wurde manometrisch gemessen. Die resuspendierten Chromatophorenbruchstücke zeigen bei der HILL-Reaktion die gleiche Sauerstoffproduktion wie die frische Suspension.

§ 1. Untersuchungen im Vakuum

Gefriergetrocknete Chromatophorenbruchstücke liegen praktisch in wasserfreiem Zustand vor. Dennoch tritt die Chlorophyll-a-Reaktion Typ 1 weiterhin auf. Aus Abb. 2 ist nämlich ersichtlich, daß das

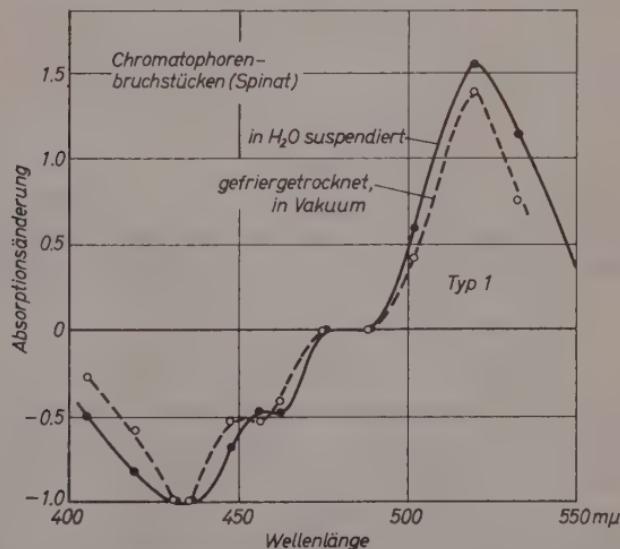


Abb. 2. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an Chromatophorenbruchstücken (Spinat) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20°C. Die Messungen wurden in Wasser und an gefriergetrockneten Präparaten im Vakuum ausgeführt. Chlorophyllgehalt: $1 \cdot 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$

Differenzspektrum Typ 1 der in Wasser suspendierten Chromatophorenbruchstücke sich praktisch nicht von dem unterscheidet, welches an gefriergetrockneten und im Vakuum befindlichen Chromatophorenbruchstücken ausgemessen wurde. Offenbar reagiert das Chlorophyll-a nicht direkt mit dem Wasser.

§ 2. Untersuchungen bei -160°C

Kühlt man die im Hochvakuum befindlichen Chromatophorenbruchstücke auf -160°C ab, so treten die Absorptionsänderungen Typ 1 bei diesen tiefen Temperaturen genau so in Erscheinung wie bei

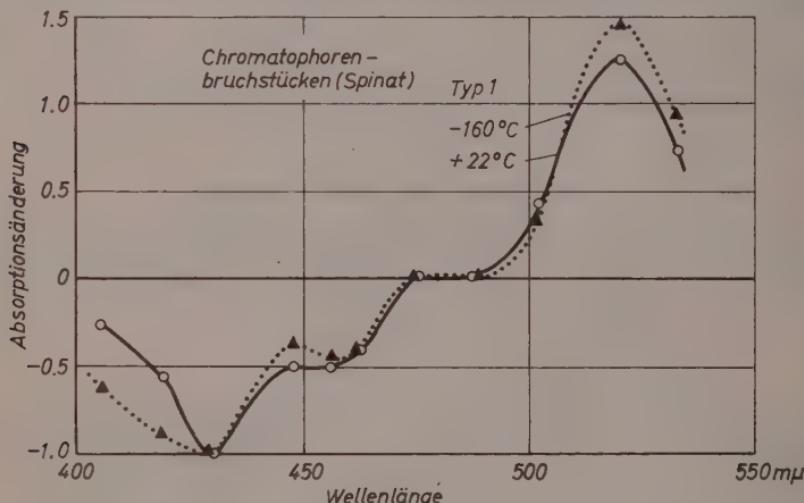


Abb. 3. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an gefriergetrockneten Chromatophorenbruchstücken (Spinat) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Messungen wurden bei $+22^{\circ}\text{C}$ und -160°C an ein und demselben Präparat ausgeführt. Chlorophyllgehalt: $1 \cdot 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$

20°C . Das bei -160°C ausgemessene Differenzspektrum zeigt gegenüber dem bei $+20^{\circ}$ ausgemessenen praktisch keine Veränderung (siehe Abb. 3). Bei -160°C kommt die Chlorophyll-a-Reaktion Typ 1 also genau so zustande, wie in der Grünzelle unter normalen physiologischen Bedingungen. Beachtenswert ist, daß bei -160°C der Typ 1 nicht nur erhalten bleibt, sondern, daß bei -160°C neben dem Typ 1 zusätzlich keine neuen Absorptionsänderungen in Erscheinung treten.

Bei *unsorgfältiger* Chloroplastenpräparation treten bei -160°C neben dem Typ 1 allerdings zusätzlich neue Absorptionsänderungen in

Erscheinung, die eindeutig der Bildung der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände von Chlorophyll-a und -b zugeordnet werden können ($\tau \approx 5' \cdot 10^{-4}$ sec). Diese Absorptionsänderungen erfolgen in Chloroplastenbereichen, in denen durch unsorgfältige Präparation die natürliche Chloroplastenstruktur zerstört wurde (Einzelheiten siehe die folgende VI. Mitteilung). Bei sorgfältiger Präparation tritt bei -160°C jedoch nur der Typ 1 auf.

Bei einer Reihe von Theorien über den Mechanismus der Photosynthese steht der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustand des Chlorophylls im Mittelpunkt. Es wird angenommen, daß von diesem Zustand aus die Photosynthese eingeleitet wird. Oberhalb von 0°C hat man die mit diesem Zustand verbundenen Absorptionsänderungen jedoch nicht nachweisen können. Dies mag daran liegen, daß bei dem sehr raschen Abbau dieses Zustandes durch die Photosynthese die Lebensdauer bei $> 0^\circ\text{C}$ kleiner ist als 10^{-5} sec. Bei -160°C findet jedoch keine Photosynthese mehr statt. Darum müßte bei -160°C die Lebensdauer viel größer sein als 10^{-5} sec; bei -160°C müßte also der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustand ausmeßbar sein. Da entsprechende Absorptionsänderungen bei -160°C jedoch nicht auftreten, spielt dieser $\pi-\pi^*$ -Tripletzustand bei der Photosynthese offenbar keine Rolle.

Überraschend ist außerdem der Befund, daß die Chlorophyll-a-Reaktion Typ 1 bei -160°C ungefähr ebenso schnell verläuft wie bei $+15^\circ\text{C}$. Dieses folgt aus Abb. 4, und zwar aus der ungefähr gleichen Größe der Absorptionsänderung bei 15°C und -160°C . Die Abklingdauer der in Abb. 4 dargestellten Absorptionsänderungen ist durch die verwendete Blitzdauer $\tau_B \approx 10^{-4}$ sec vorgegeben, weil die mittlere Lebensdauer τ_R der Chlorophyll-a-Reaktion kürzer ist als τ_B^* . Wäre $\tau_R(-160^\circ\text{C}) \gg \tau_R(+15^\circ\text{C})$, so müßte sich bei gleicher Bestrahlungsstärke bei -160°C das Chlorophyll-a-Derivat stärker anreichern als bei $+15^\circ\text{C}$. (Der verwendete Blitz konnte nämlich noch keine Sättigung der Absorptionsänderung Typ 1 bewirken.) In diesem Fall müßte bei -160°C die Absorptionsänderung größer sein als bei $+15^\circ\text{C}$. Wie Abb. 4 zeigt, ist dies nur in geringem Maße der Fall; daraus kann geschlossen werden, daß die Reaktion bei -160°C nur wenig langsamer verläuft als bei $+15^\circ\text{C}$.

* In diesen Versuchen bei tiefen Temperaturen konnte der in¹ verwendete kurze Blitz ($5 \cdot 10^{-6}$ sec) aus technischen Gründen nicht verwendet werden.

⁵ H. T. WITT, R. MORAW, A. MÜLLER, B. RUMBERG und G. ZIEGER, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 133; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 181.

Dieses Ergebnis liefert folgenden Hinweis: Bei -160°C finden keine chemischen Reaktionen mehr statt, die mit einem Stofftransport verbunden sind. Vielleicht bedeutet deshalb der Typ 1 eine durch einen Elektronenaustausch am Chlorophyll-a erfolgende Redoxreaktion (Bildung von Chl^+ oder Chl^-), wobei der Elektronen-Donator bzw. Akzeptor unmittelbar mit dem Chlorophyll-a verbunden sein muß. Ebenso kann man aus dem obigen Ergebnis vermuten, daß der Typ 1

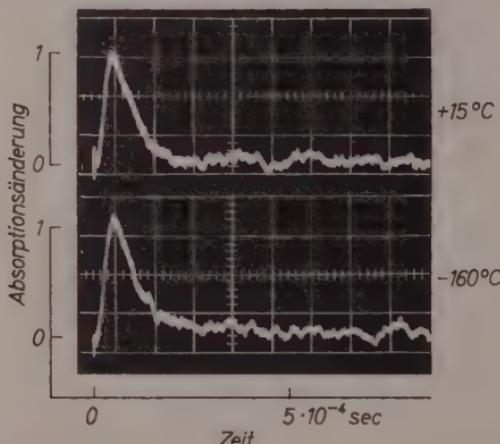


Abb. 4. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an gefriergetrockneten Chromatophorenbruchstücken (Spinat) bei $520\text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit. Temperatur $+15^{\circ}\text{C}$ und -160°C . Zur Zeit $t = 0$ wurde Blitzlicht eingestrahlt. Blitzlichtdauer 10^{-4} sec . Beide Messungen sind an ein und demselben Präparat ausgeführt worden. Chlorophyllgehalt: $1 \cdot 10^{-2}\text{ mg/cm}^2$

durch die Bildung eines metastabilen Zustandes zustande kommt. Beide Vorstellungen stehen mit den Ergebnissen bei -160°C in Einklang. Aus dem folgenden geht hervor, daß wahrscheinlich ein metastabiler Zustand den Typ 1 verursacht.

§ 3. Untersuchungen in dia- und paramagnetischer Gasatmosphäre

Bekanntlich sind paramagnetische Gase, wie z.B. O_2 und NO spezifische Reaktionspartner für metastabile Zustände^{6,7,8}. Die Gase „löschen“ den Tripletzustand dynamisch oder evtl. auch statisch. Der genaue Mechanismus der Löschung ist noch nicht bekannt.

⁶ H. KAUTSKY, A. HIRSCH und W. FLESCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 152.

⁷ E. FUJIMORI and R. LIVINGSTON, Nature [London] **180** (1957) 1036.

⁸ G. PORTER and M. W. WINDSOR, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **244** (1958) 238.

Wenn der Typ 1 durch einen metastabilen Zustand verursacht wird, so sollte man erwarten, daß mit zunehmendem Druck von O_2 bzw. NO die Ausbildung von Typ 1 allmählich unterdrückt wird; mit abnehmendem Druck von O_2 bzw. NO sollte der Typ 1 wieder in Erscheinung treten.

Im folgenden werden die Ergebnisse solcher Versuche beschrieben. Zum Vergleich wurde die Reaktion Typ 1 außer in paramagnetischer Gasatmosphäre (O_2 , NO^*) auch in diamagnetischer Gasatmosphäre (H_2 , N_2 , CO_2) untersucht.

Als Untersuchungsobjekte wurden wieder die Chromatophoren von Spinat verwendet. Es wurde angestrebt die Chromatophoren in enge Wechselwirkung mit den paramagnetischen und diamagnetischen Molekülen zu bringen. Dazu wurden sehr porösgefriergetrocknete Chromatophoren in paramagnetischer bzw. diamagnetischer Gasatmosphäre untersucht.

Abb. 5 gibt eine qualitative Übersicht über die Einwirkung der oben genannten

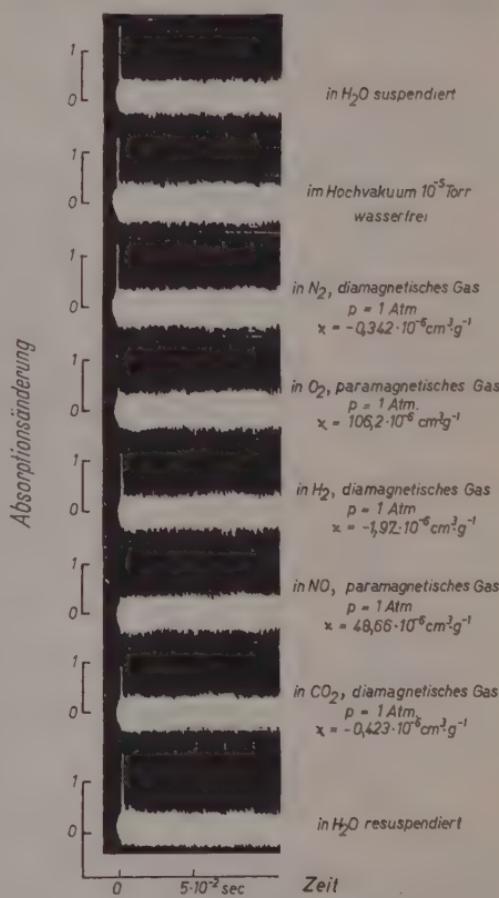


Abb. 5. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an gefriergetrockneten Chromatophorenbruchstücken (Spinat) bei $520\text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit. Temperatur $+20^\circ\text{C}$. Die Messungen wurden an ein und demselben Präparat ausgeführt, das abwechselnd einer dia- und einer paramagnetischen Gasatmosphäre ausgesetzt wurde. Chlorophyllgehalt der Objekte $4 \cdot 10^{-2}\text{ mg/cm}^2$. Zur Zeit $t = 0$ wurden die Chromatophorenbruchstücke mit Blitzlicht angeregt

* Zur Herstellung läßt man verd. HNO_3 auf Cu -Späne einwirken. Das sich entwickelnde NO wird durch Einleiten in H_2O von NO_2 -Spuren befreit und mit Blaugel getrocknet.

Gase auf die Absorptionsänderung Typ 1 bei $520 \text{ m}\mu$. Die Versuche wurden an ein und demselben Präparat ausgeführt. In diamagnetischer Gasatmosphäre (H_2 , N_2 , CO_2) treten die Absorptionsänderungen bis zu Drucken von 1 atm genauso auf wie im Hochvakuum.

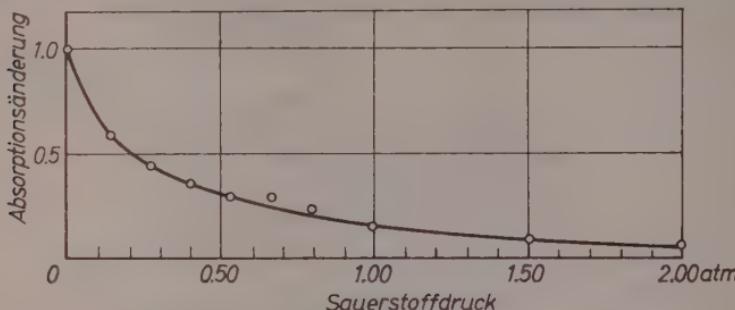


Abb. 6. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an gefriergetrockneten Chromatophorenbruchstücken (Spinat) bei $520 \text{ m}\mu$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck. Temperatur $+20^\circ\text{C}$. Chlorophyllgehalt der Objekte $2 \cdot 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$

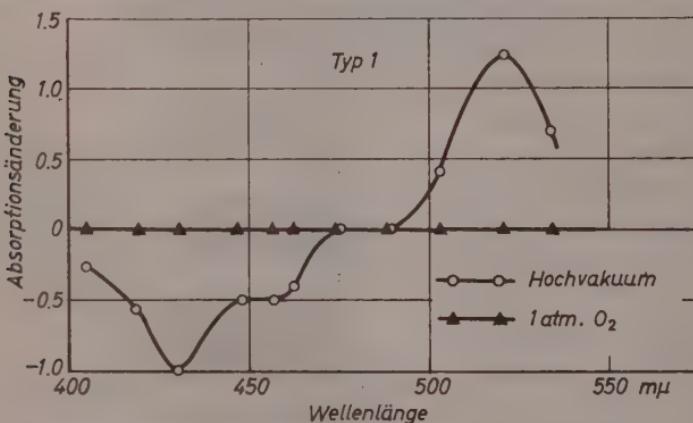


Abb. 7. Relative Absorptionsänderungen Typ 1 an gefriergetrockneten Chromatophorenbruchstücken (Spinat) im Hochvakuum und in Sauerstoffatmosphäre (1 atm) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur $+20^\circ\text{C}$. Chlorophyllgehalt der Objekte $1 \cdot 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$

In paramagnetischer Gasatmosphäre (O_2 , NO) sind jedoch die Absorptionsänderungen bei Drucken von 1 atm nicht mehr zu erkennen. Setzt man abwechselnd das Präparat einer para- und einer diamagnetischen Gasatmosphäre aus (Druck jeweils 1 atm), so beobachtet man in paramagnetischen Gasen ein Verschwinden der Absorptionsänderungen, während in diamagnetischen Gasen die Absorptionsänderungen wieder

voll in Erscheinung treten. Am Ende der Versuchsreihe wurde das Präparat in Wasser resuspendiert. Die Absorptionsänderungen sind genauso groß wie in der Ausgangssuspension. Die Chromatophorenbruchstücke haben also weder durch die Gefriertrocknung noch durch die verwendeten Gase Schaden erlitten.

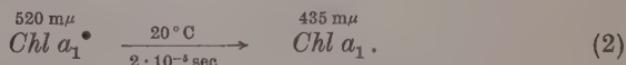
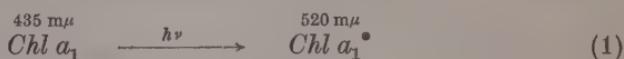
Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der Absorptionsänderung Typ 1 vom Sauerstoffdruck bei $520 \text{ m}\mu$. Zunächst wurde, wie bisher, bis auf $1 \cdot 10^{-5}$ Torr evakuiert und dann Sauerstoff eingeleitet. Die Absorptionsänderungen nehmen mit steigendem Sauerstoffdruck ab; bei 2 atm sind die Absorptionsänderungen nahezu gelöscht. Pumpte man die Kuvette erneut bis auf $1 \cdot 10^{-5}$ Torr aus, so erreichten die Absorptionsänderungen praktisch wieder die ursprüngliche Größe. (Das Signal-Rauschverhältnis bei den Messungen in Abb. 6 ist größer als das Signal-Rausch-Verhältnis in Abb. 5 und 7. Deshalb konnte in Abb. 6 die Absorptionsänderung Typ 1 bis zu einem Sauerstoffdruck von 2 atm ausgemessen werden.)

Abb. 7 beschreibt die Lösung der Absorptionsänderung Typ 1 durch Sauerstoff im Wellenlängenbereich zwischen 400 und $545 \text{ m}\mu$. Bei einem Sauerstoffdruck von 1 atm kann man die Absorptionsänderungen im gesamten Wellenlängenbereich nicht mehr beobachten. Evakuiert man anschließend die Kuvette, so treten die Absorptionsänderungen im ganzen Wellenlängenbereich wieder voll in Erscheinung.

Diese Ergebnisse unterstützen die Vermutung, daß die Absorptionsänderungen durch die Bildung eines metastabilen Zustandes zustande kommen.

§ 4. Diskussion

In 1 wurde dargelegt, daß den Absorptionsänderungen Typ 1 wahrscheinlich folgende Reaktion zugrunde liegt:



Aus der Größe der Absorptionsänderungen folgte, daß nur $\sim 1\%$ des insgesamt vorhandenen Chlorophylls an der in (1) und (2) formulierten Reaktion beteiligt ist. An der Photosynthese ist ebenfalls nur $\sim 1\%$ des Gesamtchlorophylls beteiligt. Der übrige Anteil ($\sim 99\%$)

dient als Energieleiter und ist in Abb. 8 mit $Chla_0$ bezeichnet. Möglicherweise ist das hier erfaßte $Chla_1$ mit einem der an der Photosynthese aktiven Chlorophylle identisch.

Die vorliegende Arbeit lieferte Hinweise über die Eigenschaften des gebildeten Derivats $Chla_1^*$. In § 2 wurde nachgewiesen, daß bei -160°C die Reaktion (1) und (2) genauso zustande kommt und nahezu ebenso schnell verläuft wie bei $+20^\circ\text{C}$ an intakten Grünzellen

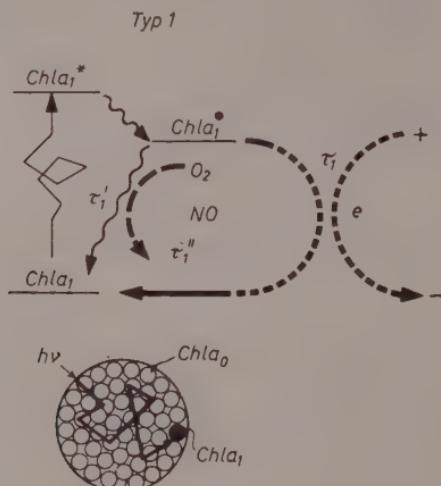
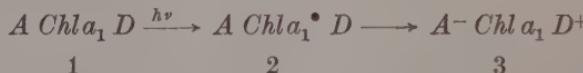


Abb. 8. Hypothetisches Reaktionsschema. $Chla_0$: energieleitendes Chlorophyll ($\sim 99\%$). $Chla_1$: photochemisch aktives Chlorophyll ($\sim 1\%$). $Chla_1^*$: angeregter Singulettzustand. $Chla_1$ wird indirekt durch Energieleitung (Zickzacklinie) angeregt. $Chla_1^*$: gebildetes Derivat (metastabiler Zustand). Beim Übergang vom $Chla_1^*$ in den Grundzustand $Chla_1$ erfolgt ein e -Transfer von einem Donator (+) zu einem Akzeptor (-), Reaktionsdauer τ_1 . Der Abbau von $Chla_1^*$ kann auch durch strahlungsgenügend Übergang erfolgen (Schlangenlinie, Reaktionsdauer τ_1'). Dieser Abbau kann im Falle dynamischer Löschung durch O_2 und NO beschleunigt werden (Reaktionsdauer τ_1'').

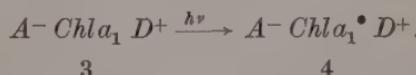
unter normalen physiologischen Bedingungen. Diese Befunde weisen darauf hin, daß es sich bei der Chlorophyll-a-Reaktion sehr wahrscheinlich um die Bildung eines metastabilen Zustandes handelt ($Chla_1^*$ = metastabiler Zustand). Die Löschung durch paramagnetische Gase spricht ebenfalls für die Natur eines metastabilen Zustandes. Es ist jedoch zu betonen, daß es sich hier ganz sicher nicht um den bekannten metastabilen $\pi-\pi^*$ -Tripletztzustand des Chlorophyll-a handelt. Das folgt eindeutig aus dem Vergleich der bei der Bildung

des $\pi-\pi^*$ -Tripletzustandes auftretenden Absorptionsänderung (siehe Abb. 7 in Zitat¹²) mit den Absorptionsänderungen, die bei der Bildung von $Chla_1^\bullet$ auftreten (siehe z.B. Abb. 7 in dieser Arbeit). Der Typ 1 kommt auch nicht durch die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände von Chlorophyll a und Chlorophyll b zustande, wie wir früher⁹ angenommen haben. Der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustand spielt bei der Photosynthese offenbar überhaupt keine Rolle (siehe § 2). Vielleicht handelt es sich bei $Chla_1^\bullet$ um den $n-\pi^*$ -Tripletzustand des Chlorophylls. Leider sind die bei der Bildung des $n-\pi^*$ -Tripletzustandes auftretenden Absorptionsänderungen *in vitro* nicht bekannt, so daß hier ein Vergleich noch nicht möglich ist.

Welche Funktion das gebildete $Chla_1^\bullet$ möglicherweise im Primärakt der Photosynthese ausübt und in welchen der beiden Primärprozesse^{10, 11} es eventuell engagiert ist, kann aus den vorliegenden Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Doch steht folgende Hypothese mit den bisherigen Beobachtungen in Einklang (s. Abb. 8). Es wird angenommen, daß das $Chla_1^\bullet$ einen Elektronentransfer zwischen einem Akzeptor A und einem Donator D verursacht.



$Chla_1^\bullet$ im Produkt 2 ist wegen des anschließenden *e*-transfers sicher sehr kurzlebig ($\tau_1 \ll 10^{-5}$ sec). Das Produkt 3 ist relativ langlebig, da die in der Photosynthese gebildeten Ionen nachweislich erst in $\sim 10^{-2}$ sec von H_2O neutralisiert werden^{10, 11}. Belichtung von 3 muß erneut zur Bildung von $Chla_1^\bullet$ führen.



Im Zwischenprodukt 4 ist $Chla_1^\bullet$ jedoch viel langlebiger als in 2, da die Energie nicht mehr zum *e*-transfer verbraucht werden kann. In diesem Fall kann die Energie von $Chla_1^\bullet$ nur über relativ langsame strahlungslose Übergänge abgebaut werden (siehe große Schlangenlinie in Abb. 8). Darum kann in 4 das $Chla_1^\bullet$ erfaßt und dessen Absorptionsbande

⁹ H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 253. — H. T. WITT und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 1

¹⁰ H. T. WITT, A. MÜLLER and B. RUMBERG, Nature [London] **191** (1961) 194; Angew. Chem. **73** (1961) 507.

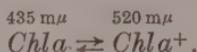
¹¹ H. T. WITT, A. MÜLLER and B. RUMBERG, Nature [London] (im Druck).

¹² G. ZIEGER und H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **28** (1961) 273.

($520 \text{ m}\mu$) und Lebensdauer ($2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$) bestimmt werden. Sättigung der Photosynthese ist erreicht, wenn im Mittel alle Moleküle im Zustand 3 vorliegen. Die Sättigung des Zustandes 4 müßte um ein Mehrfaches höher liegen. Dies konnte inzwischen bestätigt werden (Einzelheiten in einer späteren Mitteilung).

Die Wirkung der paramagnetischen Gase kann man verstehen, wenn man annimmt, daß der strahlungslose Abbau von Chla_1^\bullet in 4 durch dynamische Löschung von O_2 und NO beschleunigt wird von τ_1' auf τ_1'' (siehe Abb. 8) oder indem durch statische Löschung (z.B. $\text{Chla}_1\text{-O}_2$ -Komplexe) die Bildung von Chla_1^\bullet im Zustand 4 von vornherein unterbunden wird*.

Die Absorptionsänderung Typ 1 könnte man auch durch eine bei -150°C reversible Redoxreaktion deuten:



Diese Möglichkeit wird jedoch durch folgenden Befund ausgeschlossen. Bei -150°C konnten zwei Produkte der Photosynthese eingefroren werden¹¹. Das eine ist mit oxydiertem Cytochrom Cyt^+ , das andere sehr wahrscheinlich mit oxydiertem Chlorophyll Chla^+ identisch. Aus¹¹ folgt, daß das Chla^+ -Ion keine Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich besitzt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es sich bei den Absorptionsänderungen Typ 1 wahrscheinlich um die Bildung eines bisher nur an Pflanzenzellen beobachteten Chlorophyllzustandes handelt. Nach den vorliegenden Versuchen ist Chla_1^\bullet ein metastabiler Zustand, der möglicherweise die Eigenschaft besitzt, einen Elektronentransfer zwischen einem benachbarten Donator und Akzeptor auszuführen. Von den auf diese Weise gebildeten Produkten könnte dann die Photosynthese ihren Verlauf nehmen, so wie es in ^{10,11} dargestellt ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Buchner-Stiftung danken wir für personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

* Neueste Messungen der Abklingdauer in Abhängigkeit vom O_2 -Druck zeigen, daß es sich um eine statische Löschung handelt.

Zusammenhang zwischen Zellstruktur, Energiewanderung und Chlorophyllreaktion

Die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände des Chlorophylls in Pflanzenzellen

VI. Mitteilung

Von

R. MORAW und H. T. WITT

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. November 1960)

Unter natürlichen Verhältnissen beobachtet man an Pflanzenzellen nach Lichtanregung die Bildung eines Chlorophyll-a₁-Derivates: *Chla*₁^{*}-(Absorptionsänderungen Typ 1). Bei künstlicher Veränderung der in der Pflanzenzelle vorhandenen Chlorophyllanordnung treten an Stelle von *Chla*₁^{*} die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände (Absorptionsänderungen Typ 0) von Chlorophyll-a₀ und Chlorophyll-b₀ in Erscheinung *Chl*₀^{**}. Umgekehrt tritt bei Wiederherstellung der normalen Anordnung an Stelle der Tripletzustände *Chl*₀^{**} das *Chla*₁^{*} wieder auf. Diese Vorgänge werden durch die mit der Veränderung der Chlorophyllanordnung einhergehenden Unterbrechung der Energiewanderung erklärt. Durch diese Unterbrechung wird einerseits das zur Bildung von *Chla*₁^{*} befähigte Chlorophyll-a₁ sehr viel seltener angeregt; deshalb nimmt die *Chla*₁^{*}-Bildung stark ab. Andererseits verbleibt durch die Unterbrechung der Energiewanderung die absorbierte Anregungsenergie relativ lang in den sonst energieleitenden Molekülen. Dies führt genau wie in vitro zur Bildung der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände *Chl*₀^{**} dieser Moleküle. Diese Ergebnisse zeigen direkt den Zusammenhang zwischen Zellstruktur, Energiewanderung und Chlorophyllreaktion.

Aus Sauerstoffmessungen bei der mit Blitzlicht angeregten Photosynthese wurde schon vor 30 Jahren abgeleitet, daß in chlorophyllhaltigen Zellen nur etwa 1% des Chlorophylls photochemisch aktiv sein kann¹. Aus Quantenausbeutemessungen² und aus Fluoreszenz-

¹ R. EMERSON and W. ARNOLD, J. gen. Physiol. **15** (1932) 391; **16** (1932) 191.

² O. WARBURG und E. NEGELEIN, Z. physik. Chem. **102** (1922) 235; H. GAFFRON und K. WOHL, Naturwissenschaften **24** (1936) 81, 103.

messungen³ wurde weiterhin abgeleitet, daß der Hauptteil des Chlorophylls (99%) wahrscheinlich durch eine besondere Chromatophorenstruktur so untereinander gekoppelt ist, daß das von ihm absorbierte Licht nahezu quantitativ dem photochemisch aktiven Chlorophyll (1%) durch Energieleitung zugeführt wird (siehe Abb. 1). Sehr wahrscheinlich findet diese Energieleitung durch den von FÖRSTER⁴ vorgeschlagenen Mechanismus statt.

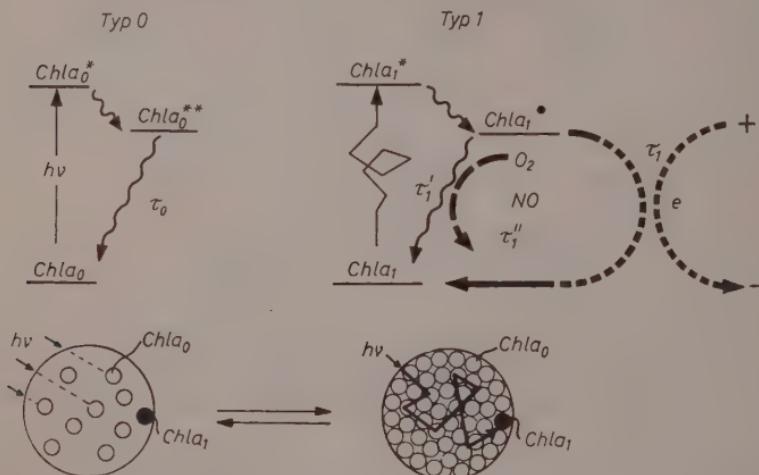


Abb. 1. Hypothetisches Reaktionsschema. Links: *Chl a₀*: energieleitendes Chlorophyll ($\sim 99\%$); *Chl a₀**: angeregter Singulettzustand. *Chl a₀***: $\pi-\pi^*$ -Tripletzustand. Schlangenlinie: strahlungslose Übergänge. Rechts: *Chl a₁*: photochemisch aktives Chlorophyll ($\sim 1\%$); *Chl a₁**: angeregter Singulettzustand. *Chl a₁* wird indirekt durch Energieleitung (Zickzacklinie) angeregt. *Chl a₁**: gebildetes Derivat (metastabiler Zustand). Mit dem Übergang von *Chl a₁** in den Grundzustand *Chl a₁* ist ein *e*-transfer von einem Donator (+) zu einem Akzeptor (-) gekoppelt, Reaktionsdauer τ_1 . Der Abbau von *Chl a₁** kann auch durch strahlungslose Übergänge erfolgen (Schlangenlinie, Reaktionsdauer τ_1'). Dieser Abbau kann im Falle dynamischer Lösung durch O_2 und *NO* beschleunigt werden (Reaktionsdauer τ_1''). Einzelheiten siehe vorangehende V. Mitteilung). Durch Veränderung der Chlorophyllanordnung wird die Reaktion Typ 1 in die vom Typ 0 überführt und umgekehrt (Doppelpfeil). Einzelheiten siehe Text.

³ L. N. M. DUYSENS, Nature [London] **168**, 548 (1951), Thesis Utrecht 1952; H. J. DUTTON, W. M. MANNING and B. M. DUGGAR, J. physic. Chem. **47** (1943) 308; C. S. FRENCH and V. K. YOUNG, J. gen. Physiol. **35** (1952) 873.

⁴ TH. FÖRSTER, Z. Naturforsch. **2b** (1947) 174; Ann. Physik **2** (1948) 55.

Eine photochemische Reaktion am Chlorophyll-a in Pflanzenzellen ist vor kurzem durch die Absorptionsänderung Typ 1 nachgewiesen worden $Chla_1 \xrightarrow{h\nu} Chla_1^{\bullet}$ ⁵⁻⁷. Das in dieser Reaktion gebildete kurzlebige ($2 \cdot 10^{-5}$ sec) Chlorophyllprodukt $Chla_1^{\bullet}$ ist durch eine Absorptionsbande bei $520 m\mu$ gekennzeichnet. Der Anteil von $Chla_1$ am Gesamtchlorophyll beträgt $\sim 1\%$. Die Analyse ergab, daß das Produkt $Chla_1^{\bullet}$ wahrscheinlich einen angeregten metastabilen Zustand darstellt, und vielleicht mit einem an der Photosynthese aktiven Chlorophyll identisch ist⁵⁻⁷. Die vorliegende Untersuchung dient dazu, diese Vorstellung durch weitere Experimente zu überprüfen. In diesem Fall muß zumindest ein Zusammenhang zwischen der Chromatophorenstruktur der Energiewanderung und der Reaktionen am $Chla_1$ bestehen. Der Gedankengang ist folgender.

Die Energiewanderung ist sehr empfindlich von der Konzentration und der gegenseitigen Orientierung der Chlorophyllmoleküle in den Chromatophoren abhängig⁴. Eine künstliche Veränderung der Anordnung oder eine Veränderung der Konzentration der Chlorophyllmoleküle muß zu einer energetischen Entkopplung der Moleküle führen. Diese Entkopplung führt zu einer Unterbrechung der Energiewanderung. Durch die Unterbrechung der Energiewanderung wird einerseits das photochemisch aktive Chlorophyll (1%) sehr viel seltener angeregt. Deshalb sollte die Bildung von $Chla_1^{\bullet}$, d. h. die Absorptionsänderung Typ 1, stark abnehmen, wenn man unterstellt, daß das $Chla_1^{\bullet}$ mit einem in der Photosynthese aktiven Chlorophyll identisch ist. Andererseits verbleibt nach Unterbrechung der Energiewanderung die absorbierte Anregungsenergie relativ lange in den sonst energieleitenden Molekülen (99%). Diese Moleküle sind in Abb. 1 mit dem Index 0 bezeichnet. Dies muß nach den Untersuchungen an Chlorophyll in Wasser⁹ zur Bildung der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände dieser Moleküle führen. Bei chlorophyll-a- und chlorophyll-b-haltigen Zellen sollte also bei künstlicher Veränderung der Chlorophyllanordnung an Stelle der Bildung von $Chla_1^{\bullet}$ der Triplettzustand von Chlorophyll-a und Chlorophyll-b und bei nur chlorophyll-a-haltigen Zellen der Triplettzustand von Chlorophyll-a $Chla_0^{**}$ in Erscheinung treten. Umgekehrt sollte bei

⁵ H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 127; Z. Naturforsch. **13b** (1958) Heft 12.

⁶ R. MORAW und H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **29** (1961) 1.

⁷ G. ZIEGER, A. MÜLLER und H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **29** (1961) 13.

der Wiederherstellung der normalen Chlorophyllanordnung an Stelle der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände die Bildung von $Chla_1^{\bullet}$ wieder voll in Erscheinung treten (siehe Doppelpfeil in Abb. 1).

Die folgenden Untersuchungen dienen dazu, diese Zusammenhänge nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden verschiedene pigmentierte Zellsysteme (nur $Chla_1$ oder $Chla + Chlb$ enthaltend) untersucht. Außerdem wird die Veränderung der Chlorophyllanordnung durch fünf verschiedene, in Tab. 1 angeführte Methoden herbeigeführt. Die Methoden zwei

Tabelle 1

Methoden zur Veränderung der Chlorophyllanordnung	Zellsysteme
1. Veränderung durch Temperung bei 60 °C	Chlorella, Spinat ($Chla + Chlb$)
2. Separation der Chlorophyllmoleküle durch oberflächenaktive Stoffe	Spinat ($Chla + Chlb$), Rot- und Blaualgen (nur $Chla$)
3. Abbau der Chlorophyllanordnung durch Aceton- extraktion	Spinat ($Chla + Chlb$), Rot- und Blaualgen (nur $Chla$)
4. Natürlich abgebaut Chlorophyllanordnung durch Mutation	Chlorella-Mutante (nur $Chla$)
5. Natürlicher Abbau und Aufbau der Chlorophyll- anordnung durch Stickstoffentzug und Stickstoff- zusatz	Chlorella ($Chla + Chlb$)

und drei haben gegenüber eins den Vorteil, daß durch die Vermeidung höherer Temperaturen die Bildung von Phaeophytin vermieden wird. Mit der Methode vier erfolgt der Abbau der Chlorophyllanordnung unter physiologischen Bedingungen. Mit der Methode fünf kann man die Chlorophyllanordnung unter physiologischen Bedingungen abbauen und wieder aufbauen.

Die durch die Bildung von $Chla_1^{\bullet}$ verursachten Absorptionsänderungen wurden bisher mit Typ 1 bezeichnet.

Die durch die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände verursachten Absorptionsänderungen von Chlorophyll-a werden mit Typ 0 ($Chla$) bezeichnet, die von Chlorophyll a und b mit Typ 0 ($Chla + Chlb$), die Triplettzustände von Chlorophyll-a und -b und Phyeophytin-a mit Typ 0 ($Chla + b + Pha$).

Experimentelles

Die kurzzeitigen Absorptionsänderungen wurden wie in^{8,9} gemessen. Die Versuche wurden an Grünalgen (*Chlorella vulgaris*), an Rotalgen (*Porphyridium cruentum*), an Blaualgen (*Anabaena cylindrica*), an Braunalgen (*Ectocarpus confervoides*), an Kieselalgen (*Nitzschia palea*) und an den isolierten Chromatophorenbruchstücken von Spinat durchgeführt (Präparation siehe¹⁰)*. *Chlorella*, *Porphyridium* und *Anabaena* wurden in Durchlüftungsgefäßen kultiviert. Der Luft wurden ca. 2% CO_2 zugesetzt. *Ectocarpus* wurde in Schalen gezogen. Die Kieselalgen, *Nitzschia palea*, wurden uns von Herrn Prof. VON DENFFER in Gießen überlassen**. Die *Chlorella*-Mutante von Frau Prof. CLAES *** (Stamm 5/871) wurde im Dunklen auf Agar ($pH\ 7$) mit einem Zusatz von 2% Glucose gezogen. Auf Agar ließen sich die Algen leichter von Bakterien frei halten als in Nährlösung.

Die isolierten Chromatophorenbruchstücke von Algen wurden durch Schalleinwirkung (9 KHz, 50 W, Schallzeit 10 bis 30 Minuten, 10 bis 15 °C) erzeugt und durch Zentrifugation (2000 g, Zentrifugationszeit 3 Minuten) von ganzen Zellen und groben Zellrückständen getrennt.

Zur Herstellung der isolierten Chromatophorenbruchstücke von Spinat wurden Spinatblätter unter Kühlung (0 bis 5 °C) fein zerhackt. Das Sediment zwischen 5000 g und 20000 g (Zentrifugationszeit 10 Minuten) wurde in Phosphatpuffer $pH\ 6,5$ suspendiert.

Zur Chlorophyllbestimmung wurden die ganzen Algen mit Methanol, die Zellbruchstücke mit 80 % igem wäßrigem Aceton extrahiert.

§ 1. Veränderung der Chlorophyllanordnung durch Temperung bei 60 °C

Die Chlorophyllreaktion Typ 1 ist bis nahezu 60 °C thermostabil. Nach Temperung bei 55 °C zeigt nämlich das Differenzspektrum des Typ 1 praktisch denselben Verlauf wie bei 20 °C. Bei oberhalb von 60 °C getemperten Versuchsstoffen wird das Differenzspektrum

* Chromatophorenbruchstücke = Chloroplastenbruchstücke.

** Herrn Prof. v. DENFFER, Gießen, danken wir sehr für die Überlassung von Algen.

*** Frau Prof. CLAES, Tübingen, danken wir sehr für die Überlassung dieser Algenmutante.

⁸ H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 193.

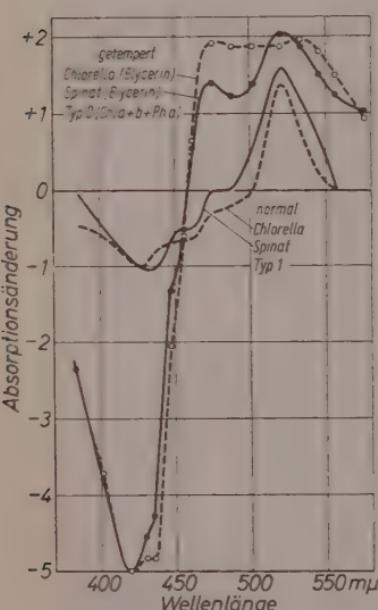
⁹ G. ZIEGER und H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **28** (1961) 273.

¹⁰ H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 253.

jedoch verändert. Der Verlauf des Differenzspektrums an oberhalb von 60°C getemperten Objekten ist stark abhängig vom Zustand der Objekte (Zellalter, Chlorophyllgehalt, Zelltyp usw.). Es ist die Frage, ob man aus diesen oberhalb von 60°C auftretenden Absorptionsänderungen einen Typ separieren kann, der vom Zustand der Objekte

unabhängig ist und den Tripletzuständen zugeordnet werden kann. Das gelingt durch folgenden Befund: Erhöht man die Zähigkeit des Mediums, in dem die Zellen suspendiert sind, so wird die Abklingdauer der oberhalb von 60°C auftretenden Absorptionsänderungen stark verlängert. Bei z.B. in Glycerin eingebetteten Versuchsobjekten ist die Abklingdauer um Größenordnungen länger als in wässriger Pufferlösung und beträgt bis zu 10^{-3} sec. Die lange Abklingdauer bewirkt eine Vergrößerung der Absorptionsänderungen um ein Vielfaches. Diese bei $t \approx 60^{\circ}\text{C}$ durch Zähigkeitserhöhung zu vergrößernden Absorptionsänderungen zeigen ein Differenzspektrum, welches weitgehend unabhängig vom Zustand der Versuchsobjekte ist (siehe Abb. 2).

Abb. 2. Relative Absorptionsänderungen an Chromatophorenbruchstücken von Spinat und Chlorellazellen bei 20°C in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Temperung bei 75°C (5 Minuten). Die Absorptionsänderungen wurden in wässriger Pufferlösung ($\text{pH } 6,5$) und in Glycerin ausgemessen. Die Kurven sind bei $435 \text{ m}\mu$ (Puffer) bzw. $419 \text{ m}\mu$ (Glycerin) normiert



Diese neuen Absorptionsänderungen können gedeutet werden durch die Bildung der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände des in der Zelle vorliegenden Chlorophyll-a, Chlorophyll-b und Phaeophytin-a (siehe § 6). Phaeophytin-a tritt immer dann auf, wenn die Veränderung der Chromatophorenstruktur durch Temperung oberhalb von 60°C herbeigeführt wird. Extraktion der Farbstoffe aus getemperten Spinatchromatophoren (15 Minuten bei 75°C) und anschließende chromatogra-

phische Trennung lieferten nämlich das Ergebnis, daß durch die Temperung etwa $1/3$ des ursprünglich vorhandenen Chlorophyll-a in Phaeophytin-a umgewandelt wird. Der Gehalt an Chlorophyll-b

änderte sich bei der Temperung (15 min, 75 °C) überraschenderweise praktisch nicht.

Der durch Temperung gebildete Phaeophytингehalt ist in Chlorella-Zellen offenbar ein anderer als in getemperten Chromatophorenbruchstücken von Spinat. Darum sind die durch die Triplettzustände von Chlorophyll-a und Chlorophyll-b und Phaeophytin-a erzeugten Absorptionsänderungen in Chlorellazellen etwas verschieden von denen in Spinat (siehe Abb. 2).

Die durch die Bildung von Triplettzuständen auftretenden Absorptionsänderungen werden im folgenden mit Typ 0 bezeichnet. Die Deutung des Typ 0 durch Triplettzustände stimmt auch überein mit der Tatsache, daß die Lebensdauer von Triplettzuständen *in vitro* stark abhängig ist von der Zähigkeit des Lösungsmittels¹¹.

Das Auftreten der Chlorophylltriplettzustände oberhalb von 60 °C (Abb. 2) weist darauf hin, daß bei $T \approx 60$ °C starke Veränderungen in den Chromatophoren stattfinden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem schon von NOACK u.a. beschriebenen Befund, daß die Chlorophyllanordnung in den Chromatophoren bei Temperaturen über 60 °C verändert wird¹². Dies wurde abgeleitet aus den bei 60 °C erfolgenden Veränderungen im Absorptionsspektrum der Pflanzenzellen. Dieses Ergebnis wurde von uns noch einmal nachgeprüft: Das Absorptionsspektrum der Chlorella-Zellen weist an den bei 55 °C getemperten Zellen dieselbe Bandenstruktur und Position auf wie bei 20 °C. Bei oberhalb von 60 °C getemperten Zellen treten jedoch Veränderungen auf. Eine Verschiebung der Bandenmaxima weist auf eine Veränderung in der Bindung zwischen dem Chlorophyll und seinem Träger hin. Ein bei der Temperung um 70 °C entstandenes neues Maximum bei 420 m μ zeigt an, daß bei der Temperung ein Teil des Chlorophyll-a in Phaeophytin-a umgewandelt wird. — Dies ist in Übereinstimmung damit, daß bei den Absorptionsänderungen an getemperten Objekten neben den Triplettzuständen von Chlorophyll-a und von Chlorophyll-b auch die Triplettzustände vom Phaeophytin-a in Erscheinung treten (Abb. 2 und Abb. 11).

¹¹ H. KAUTZKY, A. HIRSCH und W. FLESCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1955) 152; G. PORTER and M. W. WINDSOR, Discuss. Faraday Soc. **17** (1954) 178; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **244** (1935) 238.

¹² K. A. NOACK, Biochem. Z. **183** (1927) 135; A. SEYBOLD und K. EGLE, Bot. Arch. **41** (1940) 578.

§ 2. Separation der Chlorophyllmoleküle durch oberflächenaktive Stoffe

Durch oberflächenaktive Stoffe wie Digitonin lassen sich Chromatophoren in so kleine Chromatophorenbausteine zerlegen, daß jeder Baustein praktisch nur noch mit wenigen Chlorophyllmolekülen belegt ist. Nach WOLKEN u.a. suspendiert man dazu isolierte Euglena-Chromatophoren einige Stunden in einer etwa 2 % igen alkalischen Lösung (pH 8–9,2) von Digitonin bei 20°C ¹³. Die Bausteine werden als Chloroplastin bezeichnet. Das Molekulargewicht von Chloroplastin

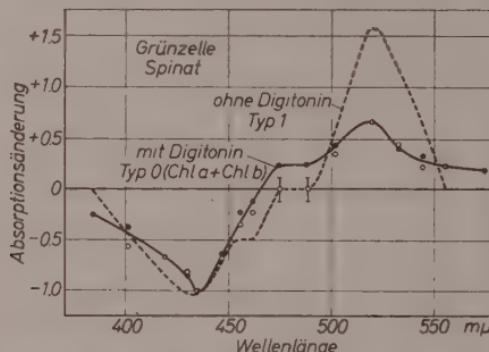


Abb. 3. Relative Absorptionsänderungen Typ 0 an Grünzellen (Chromatophorenbruchstücken von Spinat) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20°C . Die Chromatophorenbruchstücke wurden vor der Messung 12 Stunden in einer 2 % igen wäßrigen Lösung von Digitonin bei pH 6,5 und bei 0°C suspendiert. Die Kurven sind auf $435\text{ m}\mu$ normiert

beträgt 40 000 bis 265 000. Durch Behandlung mit Digitonin kann man also auf einfache Weise die Chlorophyllmoleküle voneinander separieren und damit die Chlorophyllanordnung in den Chromatophoren auflösen.

Dieses Verfahren wurde auf die Grünzellchromatophoren von Spinat und auf die Chromatophoren von Rot- und Blaualgen angewandt, wobei die Einwirkung von Digitonin jedoch bei Temperaturen um 0°C und bei pH 6,5 erfolgte. Das Absorptionsspektrum der mit Digitonin behandelten Chromatophoren zeigt gegenüber dem der Chromatophoren ohne Digitonin keine Bandenveränderung, die auf eine Stoffumwandlung durch Digitonin hinweist. Insbesondere zeigt das Absorptionsspektrum kein Zusatzmaximum bei $420\text{ m}\mu$, d. h. daß

¹³ J. J. WOLKEN and F. A. SCHWERTZ, Nature [London] **177** (1956) 136; J. J. WOLKEN, Brookhaven Symposia on Biology, Nb 11 (1958); E. L. SMITH and E. G. PICKELS, J. gen. Physiol. **24** (1941) 753.

bei der Digitoninbehandlung im Gegensatz zur Temperung bei $T \approx 60^\circ\text{C}$ kein Phaeophytin gebildet wird.

Das Differenzspektrum der mit Digitonin behandelten Chromatophoren von Spinat ist in Abb. 3 wiedergegeben. In Glycerin als auch in Pufferlösung beobachtet man an den mit Digitonin behandelten Chromatophoren ein ganz anderes Differenzspektrum (Typ 0) als an den unbehandelten Chromatophoren (Typ 1). Da im Gegensatz zu dem thermischen Verfahren (§ 1) bei der Chlorophyllseparation durch

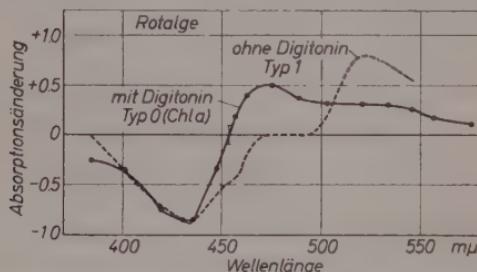


Abb. 4. Relative Absorptionsänderungen Typ 0 an Rotalgen (Chromatophorenbruchstücke von Porphyridium cruentum) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20°C . Die Chromatophorenbruchstücke wurden vor der Messung 12 Stunden in einer 2%igen Lösung von Digitonin bei $pH 6,5$ und bei 0°C suspendiert. Die Kurven sind auf $435\text{ m}\mu$ normiert

Digitonin kein Phaeophytin gebildet wird, können an dem Differenzspektrum der mit Digitonin behandelten Chromatophoren die Triplettzustände von Phaeophytin nicht beteiligt sein. Aus diesem Grunde unterscheidet sich das in Abb. 3 wiedergegebene Differenzspektrum Typ 0 von dem in Abb. 2. Es kann nahezu quantitativ durch die Bildung der $\pi-\pi^*$ -Triplettzustände (Typ 0) von Chlorophyll-a und Chlorophyll-b gedeutet werden (siehe § 6).

Die Deutung von Typ 0 als Triplettzustand folgt nicht nur aus der Wellenlängenabhängigkeit des Differenzspektrums, sondern auch aus der für Triplettzustände typischen Abhängigkeit von der Zähigkeit und der Sauerstoffkonzentration⁸: Mit zunehmender Viskosität (Wasser \rightarrow Glycerin) und mit abnehmender Sauerstoffkonzentration (Partialdruckabnahme über der Suspension von $150 \rightarrow 1/_{10}$ Torr) wird die Abklingdauer der Absorptionsänderungen verlängert (von $\sim 10^{-4}$ sec auf $\sim 10^{-3}$ sec). Die verlängerte Abklingdauer hat zur Folge, daß die Absorptionsänderungen bei allen Wellenlängen um ein Zweibis Dreifaches vergrößert werden.

Das Differenzspektrum der mit Digitonin behandelten Chromatophoren von der Rotalge Porphyridium cruentum und der Blaualge Anabaena cylindrica ist in den Abb. 4 und 5 dargestellt. Es tritt wieder ein anderes Differenzspektrum (Typ 0) in Erscheinung als an den normalen Chromatophoren dieser Algen (Typ 1). Da im Gegensatz zu Spinat in den Rot- und Blaualgen kein Chlorophyll-b enthalten ist, kann der Tripletzustand von Chlorophyll-b an dem Differenzspektrum Typ 0 der Rot- und Blaualgen natürlich nicht beteiligt sein. Aus diesem Grund unterscheidet sich das in den Abb. 4 und 5 wiedergegebene

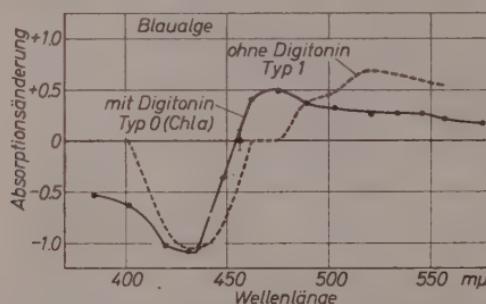


Abb. 5. Relative Absorptionsänderungen Typ 0 an Blaualgen (Chromatophorenbruchstücke von *Anabaena cylindrica*) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20°C. Die Chromatophorenbruchstücke wurden vor der Messung 12 Stunden in einer 2%igen Lösung von Digitonin bei pH 6,5 und bei 0°C suspendiert. Die Kurven sind auf 435 mμ normiert

Differenzspektrum Typ 0 von dem in Abb. 2 und 3. Das in den Abb. 4 und 5 wiedergegebene Differenzspektrum Typ 0 kann praktisch quantitativ durch die Bildung des $\pi-\pi^*$ -Tripletzustandes von Chlorophyll-a gedeutet werden (siehe § 6).

§ 3. Abbau der Chlorophyllanordnung durch Acetonextraktion

Bei Zimmertemperatur lassen sich aus den isolierten grünen Chromatophoren von Spinat leicht alle Pigmente quantitativ mit Aceton extrahieren; man behält das blanke Eiweißgerüst zurück. VISHNIAC und ROSE haben gefunden, daß bei tieferer Temperatur (-5°C) auch bei längerer Einwirkung des Acetons ein geringer Teil des Chlorophyll-a (etwa 1%) fest im Eiweißgerüst verankert bleibt und nicht extrahierbar ist¹⁴. Dieser Befund wurde von uns dazu ausgenutzt,

¹⁴ W. VISHNIAC and I. A. ROSE, Nature [London] 182 (1958) 1089.

durch verschiedene lange Acetonbehandlung bei -5°C Chromatophoren mit verschiedenen Chlorophyllgehalten und verschiedenen Verhältnissen von Chlorophyll-a/Chlorophyll-b herzustellen. Die auf diese Weise hergestellten Präparate sind in Tab. 2 aufgeführt:

Die Differenzspektren einiger dieser Präparate von Spinatchromatophoren sind in Abb. 6 wiedergegeben: Wieder verschwindet mit dem Abbau der Chlорophyllanordnung die Chlorophyll-a-Reaktion Typ 1. An ihrer Stelle beobachtet man neue Differenzspektren. Die Wellenlängenabhängigkeit der neuen Differenzspektren ändert sich mit dem Verhältnis von Chlorophyll-a/Chlorophyll-b. Wenn man das in Tab. 2 angeführte Verhältnis von Chlorophyll-a und -b berücksichtigt, kann man diese Differenzspektren als Überlagerung der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände (Typ 0) von Chlorophyll-a und Chlorophyll-b deuten (siehe § 6).

Tabelle 2

rel. Chlorophyll-gehalt %	Chlorophyll-a Chlorophyll-b
100	2,9
9	3,2
5	6,6
3	11
~ 1	~ 100

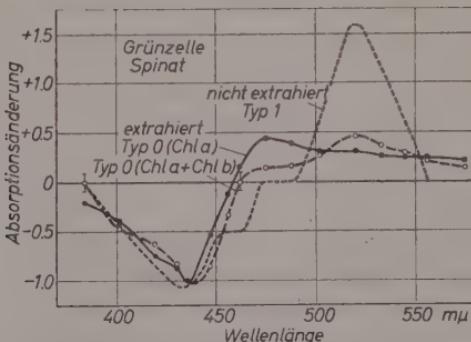


Abb. 6. Relative Absorptionsänderungen Typ 0 an Grünzellen (Chromatophorenbruchstücke von Spinat) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20°C , wäßrige Pufferlösung ($pH 6,5$). Die Chromatophorenbruchstücke wurden vor der Messung verschieden lange mit Aceton bei -5°C extrahiert. Beim Typ 0 ($\text{Chl } a + \text{Chl } b$) beträgt das Verhältnis von Chlorophyll-a/Chlorophyll-b $\sim 3,2$; beim Typ 0 ($\text{Chl } a$) ist praktisch nur Chlorophyll-a anwesend ($\text{Chl } a/\text{Chl } b = 100$). Die Kurven sind auf $435\text{ m}\mu$ normiert

Bei praktisch vollständiger Extraktion von Chlorophyll-b mißt man schließlich ein Differenzspektrum, das nur noch vom $\pi-\pi^*$ -Tripletzustand des Chlorophyll-a alleine erzeugt wird.

Die Differenzspektren von teilweise extrahierten Chromatophorenbruchstücken der Rotalge *Porphyridium cruentum* und der Blaualge *Anabaena cylindrica* sind in den Abb. 7 und 8 dargestellt. Die gemessenen

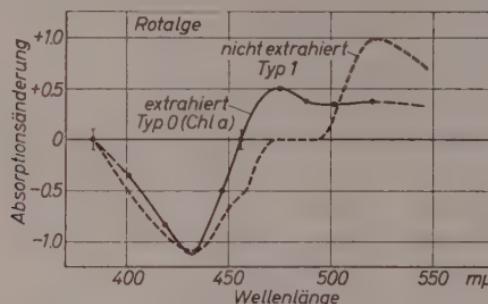


Abb. 7. Relative Absorptionsänderungen Typ 0 an Rotlagen (Chromatophorenbruchstücke von *Porphyridium cruentum*) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20°C, wässrige Pufferlösung (pH 6,5). Die Chromatophorenbruchstücke wurden vor der Messung mit Aceton bei -5°C extrahiert. Die extrahierten Bruchstücke enthielten im Vergleich mit den nicht extrahierten Bruchstücken nur noch 15% Chlorophyll-a. Die Kurven sind auf 435 mμ normiert

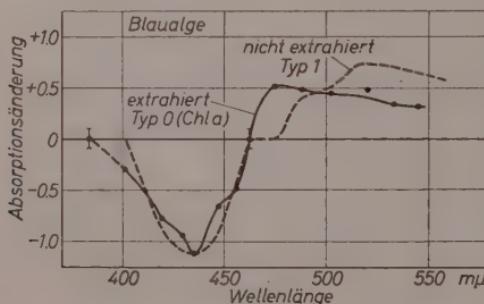


Abb. 8. Relative Absorptionsänderungen Typ 0 an Blaualgen (Chromatophorenbruchstücke von *Anabaena cylindrica*) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20°C, wässrige Pufferlösung (pH 6,5). Die Chromatophorenbruchstücke wurden vor der Messung mit Aceton bei -5°C extrahiert. Die extrahierten Bruchstücke enthielten im Vergleich mit den nicht extrahierten Bruchstücken nur noch 10% Chlorophyll-a. Die Kurven sind auf 435 mμ normiert

Differenzspektren können durch die Bildung des $\pi-\pi^*$ -Tripletzustandes von Chlorophyll-a gedeutet werden (siehe § 6). Dies ist in Übereinstimmung damit, daß diese Algen als Hauptpigment nur Chlorophyll-a enthalten.

§ 4. Natürlicher Abbau der Chlorophyllanordnung durch Mutation

Durch künstliche Mutation erhält man Algenstämme, die sich vom Normalstamm in ihrem Aufbau und in ihrem Reaktionsvermögen oft erheblich unterscheiden. Die Chlorella-Mutante von CLAES (Stamm 5/871) zeichnet sich zum Beispiel durch einen sehr geringen Chlorophyllgehalt aus¹⁵. Außerdem ist an dieser Grünzellmutante im Gegensatz zum Normalstamm praktisch kein Chlorophyll-b enthalten. Der geringe Chlorophyll-a-Gehalt beträgt etwa 1% einer Normalzelle. An

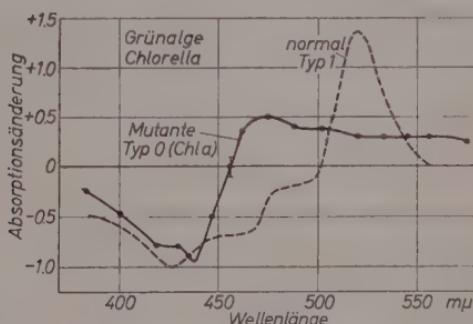


Abb. 9. Relative Absorptionsänderungen von Typ 0 an der Chlorella-Mutante von CLAES (Stamm 5/871) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Temperatur 20°C; in Glycerin. Der Chlorophyll-a-Gehalt beträgt ~ 1% einer Normalzelle

dieser Mutante findet keine Photosynthese mehr statt. In zuckerhaltiger Nährösung ist diese Mutante dennoch voll lebensfähig: Sie wächst und führt Zellteilungen aus, ganz ähnlich wie die Normalzelle. Dieses Objekt ist für die Untersuchungen besonders geeignet, da man in diesem Fall trotz der abgebauten Chlorophyllanordnung die Untersuchungen an einem sonst physiologisch vollkommen intakten System ausführen kann.

Aus dem Differenzspektrum der Abb. 9 ist ersichtlich, daß an der Mutante die Absorptionsänderungen Typ 1 nicht auftreten. Wie zu erwarten, beobachtet man bei der abgebauten Chlorophyllanordnung an Stelle von Typ 1 ein Differenzspektrum vom Typ 0, das durch die Ausbildung des $\pi-\pi^*$ -Tripletzustandes von Chlorophyll-a zustande kommt (siehe § 6).

¹⁵ H. CLAES, Z. Naturforsch. 9b (1954) 461.

§ 5. Natürlicher Abbau und Aufbau der Chlorophyllanordnung durch Stickstoffentzug und Stickstoffzusatz

In⁶ wurde angeführt, daß bei Entzug stickstoffhaltiger Nährsalze (Nitrat) das Chlorophyll in den Zellen abgebaut wird. Nach relativ langem Nitratentzug (Tage) wird der Gehalt von Chlorophyll-a und von Chlorophyll-b bis auf etwa ein Prozent einer Normalzelle reduziert. Nach den bisherigen Ergebnissen ist zu erwarten, daß bei der abgebauten Chlorophyllanordnung (etwa 1% Chlorophyll einer Normalzelle) vorwiegend der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustand von Chlorophyll-a und Chlorophyll-b (Typ 0) zu beobachten ist. Diese Vermutung wird durch die in Abb. 10 wiedergegeben Differenzspektren bestätigt.

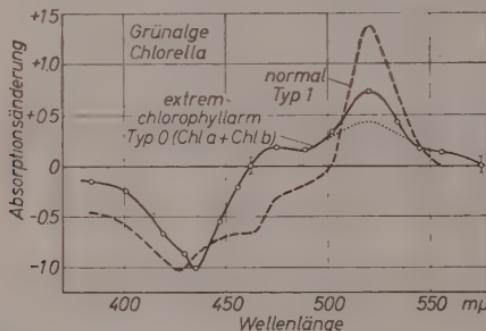


Abb. 10. Relative Absorptionsänderungen an extrem chlorophyllarmen (~1% Chlorophyllgehalt einer Normalzelle) Chlorella-Zellen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der niedrige Chlorophyllgehalt wurde durch Nitratmangel erzeugt (siehe § 5). Temperatur 20°C; in Glycerin. Chlorophyll-a/Chlorophyll-b = 3,5.

Die Kurven sind bei 432 m μ normiert

Das durch die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände von Chlorophyll-a und Chlorophyll-b zustande kommende Differenzspektrum vom Typ 0 wurde bereits in der Abb. 6 dargestellt. Im Vergleich mit Abb. 10 ergibt sich, daß das Differenzspektrum der extrem chlorophyllarmen Zellen neben dem Typ 0 sehr wahrscheinlich auch noch den Typ 1 enthält (siehe Differenz zwischen punktierter und ausgezogener Kurve in Abb. 10). Diese Komponente kann man auch durch Nitratdauermangel nicht beseitigen. Durch die Verminderung der Chlorophyllkonzentration werden offenbar zwei funktionell verschiedene Chlorophyllarten nebeneinander sichtbar: Das normalerweise energieleitende Chlorophyll-a und Chlorophyll-b (jetzt erkenntlich am Typ 0) und das zur Reaktion Typ 1 fähige Chlorophyll-a₁.

Da der Typ 1 auch noch an extrem chlorophyllarmen Zellen zu beobachten ist, könnte man konsequenterweise vermuten, daß damit auch noch die Fähigkeit zur Photosynthese erhalten bleibt. Tatsächlich konnte bei großen Lichtintensitäten an den extrem chlorophyllarmen Zellen eine Sauerstoffbildung nachgewiesen werden, deren Geschwindigkeit sogar die der Normalzellen übertrifft. Über diese Versuche wird später ausführlich berichtet.

Setzt man den Chlorophyll-Mangelzellen wieder Nitrat zu, so wird in wenigen Stunden erneut soviel Chlorophyll-a und Chlorophyll-b gebildet, daß daraus eine zur Energieleitung befähigte Struktur entsteht. Dabei verschwinden die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände von Chlorophyll-a und Chlorophyll-b vollständig (Typ 0), und es tritt die Chlorophyll-a-Reaktion (Typ 1) wieder voll in Erscheinung.

§ 6. Nachweis der $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände

Von G. ZIEGER *

Es ist noch zu beweisen, daß die oben beschriebenen Absorptionsänderungen Typ 0 durch die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände der Porphyrine zustande kommen. Dies wird bewiesen durch Vergleich der bei Typ 0

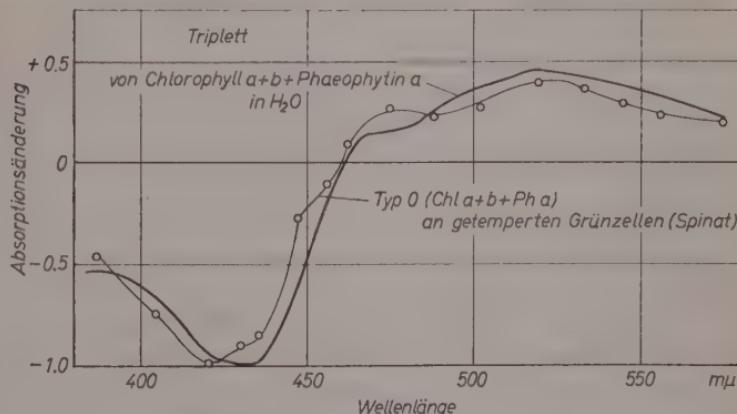


Abb. 11. Dick: Relative Absorptionsänderungen an Chlorophyll-a + Chlorophyll-b + Phaeophytin-a als Folge des Überganges vom Singulett- in den Tripletzustand. Die Farbstoffe sind an in Wasser suspendierten Eiweißträgern adsorbiert¹⁵. Dinn: Relative Absorptionsänderungen Typ 0 an bei 75°C getemperten Grünzellen (Spinat). Die Spektren wurden bei 424 mμ normiert

* Aus sachlichen Gründen wird dieses der Arbeit¹⁶ entnommene Kapitel erst an dieser Stelle gebracht.

¹⁵ G. ZIEGER und H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge 28 (1961) 273.

auftretenden Absorptionsänderungen in vivo mit denjenigen Absorptionsänderungen, die bei der $\pi-\pi^*$ -Tripletbildung der Porphyrine in Wasser in vitro auftreten¹⁶.

In vivo (siehe § 1 bis § 5) wurde der Typ 0 an Zellen mit folgender Farbstoffzusammensetzung beobachtet: 1. Chlorophyll-a, 2. Chlorophyll-a + Chlorophyll-b, 3. Chlorophyll-a + Chlorophyll-b + Phaeophytin-a. Die dabei auftretenden typischen Absorptionsänderungen sind noch einmal in den Abb. 11, 12 und 13 dargestellt (siehe Meßpunkte).

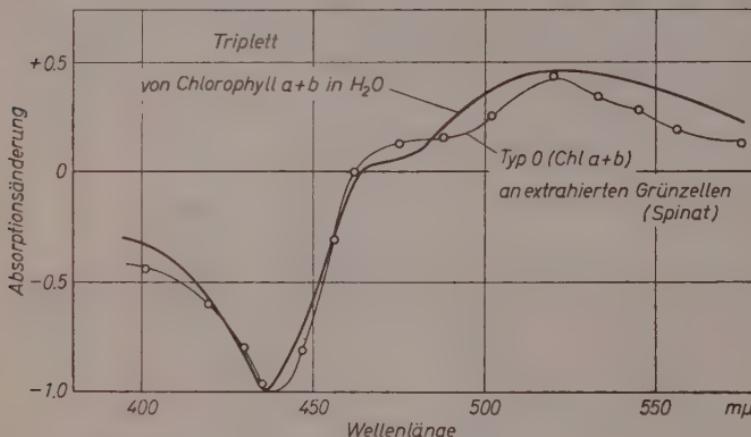


Abb. 12. *Dick:* Relative Absorptionsänderungen an Chlorophyll-a + Chlorophyll-b als Folge des Überganges vom Singulett- in den Triplettzustand. Die Farbstoffe sind an in Wasser suspendierten Eiweißträgern adsorbiert¹⁶. *Dünn:* Relative Absorptionsänderungen Typ 0 an chlorophyllarmen Chromatophorenbruchstücken von Spinat, hergestellt durch Acetonextraktion bei -5°C . Die Spektren wurden bei $435 \text{ m}\mu$ normiert

Zur Deutung der in Abb. 11 und 12 dargestellte Spektren ist eine Superposition der in ¹⁶ wiedergegebenen Differenzspektren von Chlorophyll-a, Chlorophyll-b und Phaeophytin-a notwendig. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Absorptionsänderung der Porphyrinkonzentration proportional ist und daß auf dem Eiweißträger keine gegenseitige optische Beeinflussung der Farbstoffmoleküle stattfindet.

Auf Grund dieser Annahmen wurden die in vitro in Wasser aufgenommenen einzelnen Differenzspektren der Porphyrine¹⁶ mit folgenden Anteilen superponiert:

Abb. 11: $\frac{2}{3} \text{ Chl a} + \frac{1}{3} \text{ Ph a} + \frac{1}{4} \text{ Chl b}$.

Abb. 12: $\text{Chl a} + \frac{10}{35} \text{ Chl b}$.

In Abb. 11 wurde von dem im in-vivo-System vorliegenden Chlorophyllverhältnis $a:b = 4:1$ ausgegangen und berücksichtigt, daß bei der Temperung $\frac{1}{3}$ des ursprünglich vorhandenen Chlorophyll-a in Phaeophytin-a umgewandelt wird (siehe § 1). In Abb. 12 wurde dem im in-vivo-System vorliegenden Chlorophyllverhältnis $a:b = 3,5:1$ Rechnung getragen.

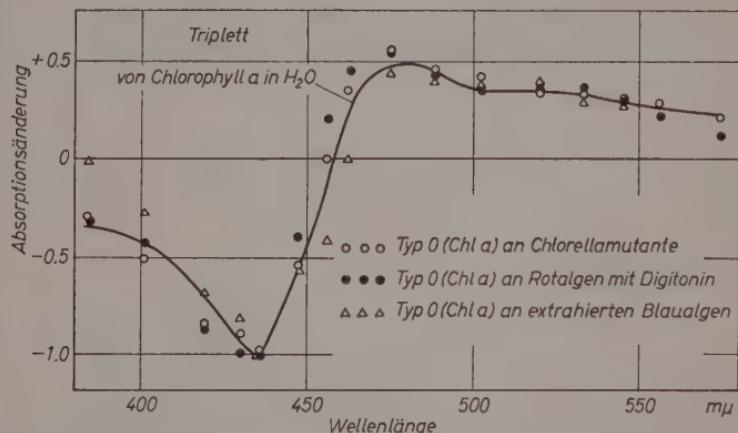


Abb. 13. *Ausgezogene Kurve*. Relative Absorptionsänderungen an Chlorophyll-a in Abhängigkeit von der Wellenlänge als Folge des Überganges vom Singulett- in den Tripletztzustand. Das Chlorophyll-a ist an in Wasser suspendierten Eiweißträgern adsorbiert¹⁶. Offene Kreise. Relative Absorptionsänderung Typ 0 an der chlorophyllarmen Chlorella-Mutante von CLAES¹³ (Stamm 5/871); Chl a-Gehalt $\sim 1\%$ der Normalzelle. Volle Kreise. Relative Absorptionsänderung Typ 0 an Chromatophorenbruchstücken von der Rotalge Porphyridium cruentum. Die natürliche Chlorophyllanordnung wurde durch den oberflächenaktiven Stoff Digitonin aufgelöst. Dreiecke. Relative Absorptionsänderung Typ 0 an chlorophyllarmen Chromatophorenbruchstücken von der Blaualge Anabaena cylindrica, hergestellt durch Acetonextraktion bei -5°C . Die Spektren wurden bei $435 \mu\text{m}$ normiert

Die so gewonnenen Differenzspektren wurden im blauen Maximum normiert und als dick ausgezogene Kurve in die Abb. 11 bzw. 12 eingezeichnet. In Abb. 13 wurden die bei der $\pi-\pi^*$ -Tripletbildung des Chlorophyll-a in H_2O auftretenden Absorptionsänderungen direkt als dick ausgezogene Kurve eingetragen und mit dem Typ 0 bei $435 \mu\text{m}$ normiert.

Aus dem Vergleich der in vivo gemessenen mit den dick ausgezogenen in vitro gemessenen Differenzspektren folgt, daß die an den in-vivo-

System gemessenen und mit Typ 0 bezeichneten Spektren auf die Bildung der Triplettzustände der Chlorophylle und des Phaeophytins-a zurückzuführen sind. In Abb. 14 ist die Übereinstimmung praktisch quantitativ. Die geringen Abweichungen in Abb. 11 und 12 sind wahrscheinlich auf die verschiedene Anordnung der Farbstoffmoleküle in den in-vivo- und den in-vitro-Systemen zurückzuführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Buchner-Stiftung danken wir sehr für personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

Verdampfungsgleichgewichte im System Stickstoff—Sauerstoff bei 77,50° K

Von

G. WILHELM* und G. SCHNEIDER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. November 1960)

Im Rahmen einer Arbeit über das thermodynamische Verhalten des flüssigen Systems Argon—Krypton (vgl.¹) wurden auch Messungen am System Stickstoff—Sauerstoff ausgeführt; sie dienten zur Erprobung einer Gleichgewichtsapparatur**, mit der Verdampfungsgleichgewichte bei tiefen Temperaturen gemessen werden können.

In Abb. 1 ist die Meßanordnung schematisch wiedergegeben. Die Flüssigkeitsmischung in Gefäß *G* wird während der Messung mit einem magnetischen Hubrührer *HR* gerührt². Eine asymmetrische Heizung *H* lässt den Dampf in Pfeilrichtung zirkulieren. Der Totaldruck *p* wird am Manometer *M* abgelesen, das nach Art eines Gasthermometers ($V = \text{const.}$; kein Totvolumen für den umlaufenden Dampf) konstruiert ist. Das Meßgefäß wird in einem Kryostaten nach E. ROTHE³ thermostatiert (vgl.¹). Die Temperatur wird auf $\pm 0,01^\circ$ konstant gehalten; sie kann über ein Sauerstofftensionsthermometer^{4***} auf $\pm 0,001^\circ$

* D 7 (1961; Auszug).

** Beim System *A-Kr* soll die Konzentrationsbestimmung über das radioaktive *Kr 85* erfolgen.

*** Reinstes O_2 für die Messung und für das Tensionsthermometer wurde wie bei¹ aus $KMnO_4$ hergestellt. Der benutzte Stickstoff (Knapsack-Griesheim) besaß eine garantierter Reinheit von 99,99%.

¹ H. SCHMIDT, Dissertation. Göttingen 1959; Z. physik. Chem. Neue Folge **24** (1960) 265.

² G. SCHNEIDER und G. WILHELM, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 219.

³ E. ROTHE, Z. Instrumentenkunde **22** (1902) 14.

⁴ H. J. HOGE, J. Res. nat. Bur. Standards **44** (1950) 321.

abgelesen werden. Über den Hahn *VH* werden nach 2 bis 3 Stunden Gleichgewichtseinstellung Proben der flüssigen Phase entnommen, deren Konzentrationen mit einer elektromagnetischen Gasdichtewaage im Mittel auf $\pm 0,004$ im Molenbruch (entsprechend einer Genauigkeit der Dichtebestimmung von $\pm 0,05\%$) gemessen werden können.

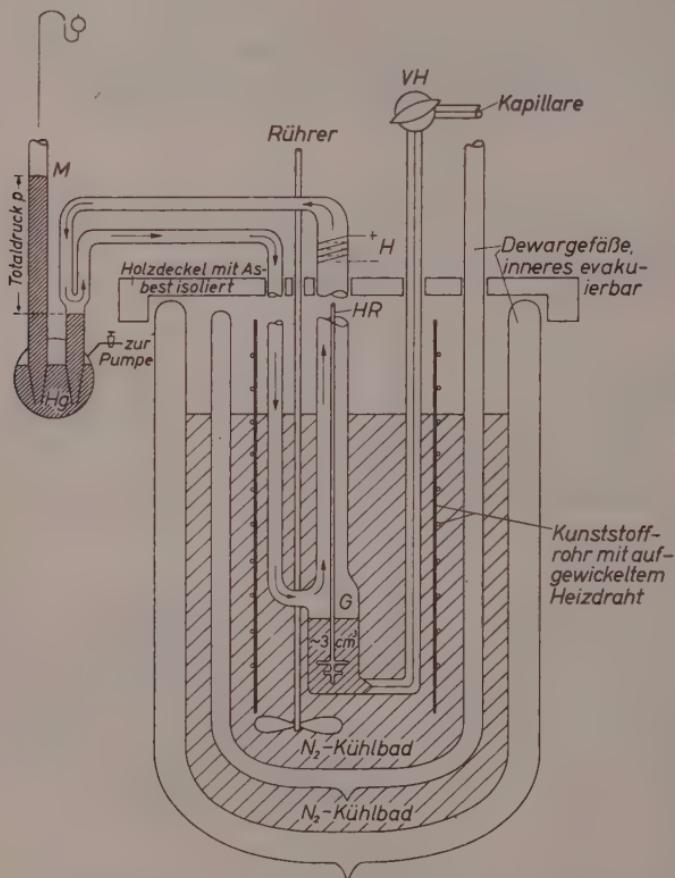


Abb. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung

Aus den Totaldruckwerten von 7 Meßpunkten ($0,268 < x'_N < 0,812$) wurden nach RÖCK⁵ die $\Delta\bar{G}^E$ -Werte und die Aktivitätskoeffizienten f_i errechnet; die sogenannten Realgaskorrekturen wurden berücksichtigt (dabei wurde wie in² gesetzt: $R \cdot T \cdot \varepsilon_i = (B_i - V_{oi}) \cdot (p - p_{oi})$ mit

⁵ H. RÖCK, Dissertation. Göttingen 1955.

$B_{N_2} = -245 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ und $B_{O_2} = -312 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bei $77,5^{\circ}\text{K}$ nach⁶). Die Messungen ließen sich durch den Ansatz

$$\Delta\bar{G}^E = R \cdot T \cdot x'_N \cdot x'_O (0,277 + 0,064 \cdot z) \quad (T = 77,50^{\circ}\text{K})$$

darstellen, wo x' = Molenbruch der flüssigen Phase, $z = 2x'_N - 1$. Aus den daraus ermittelten f -Werten* wurden die Totaldrücke p berechnet und mit den Meßwerten verglichen. Die mittlere Abweichung bei den

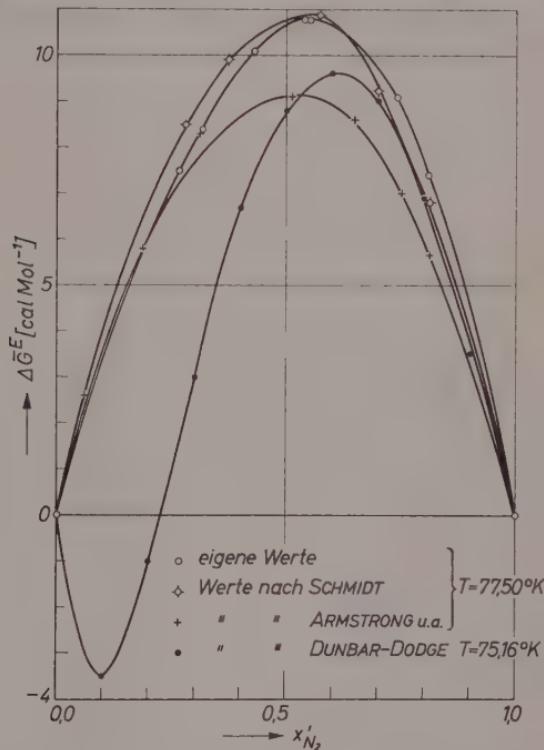


Abb. 2. $\Delta\bar{G}^E(x'_N)$ -Kurven des Systems Stickstoff-Sauerstoff

7 Meßpunkten betrug $\pm 1,6$ Torr; sie ist in der Hauptsache durch Fehler in der Konzentrationsbestimmung bedingt. Die aus den f -Werten erhaltenen Molenbrüche des Gleichgewichtsdampfes x''_N stimmen auf besser als $\pm 0,005$ im Molenbruch mit Daten von ARMSTRONG u.a.⁶ und SCHMIDT¹ überein.

$$*\log_{10} f_N = 0,0370 - 0,0601 \cdot z + 0,0092 \cdot z^2 + 0,0139 \cdot z^3$$

$$\log_{10} f_O = 0,0231 + 0,0601 \cdot z + 0,0509 \cdot z^2 + 0,0139 \cdot z^3$$

⁶ G. T. ARMSTRONG, J. M. GOLDSTEIN and D. E. ROBERTS: J. Res. nat. Bur. Standards **55** (1955) 265.

In Abb. 2 wird die $\Delta\bar{G}^E(x')$ -Kurve dieser Arbeit mit Werten aus der Literatur^{1,6,7} verglichen. Bei der Berechnung von $\Delta\bar{G}^E$ nach^{1,7} wurden die Realgaskorrekturen dieser Arbeit, bei den sorgfältigen und umfangreichen Messungen von ARMSTRONG die Korrektur $R \cdot T \cdot \varepsilon_i = B_i(p - p_{oi})$ benutzt*. Ein S-förmiger Verlauf der $\Delta\bar{G}^E$ -Kurve bei 75,16°K nach⁷ erscheint außergewöhnlich**. Die eigenen Ergebnisse weichen von den ARMSTRONGSchen Werten um maximal 1,5 cal/Mol bei $x' = 0,5$ ab. Fehler allein der Dampfkonzentration von $\pm 0,005$ im Molenbruch [oder des Totaldrucks von $\pm 1\%$ (entsprechend $\Delta x' = \pm 0,01$)] wirken sich im mittleren Konzentrationsbereich bereits mit $\pm 1,5$ bis 2,0 cal/Mol auf $\Delta\bar{G}^E$ aus⁸. Die Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit den besten Literaturdaten⁶ erscheint daher gut.

Herrn Professor W. JOST danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit. Die Arbeit wurde ermöglicht durch finanzielle Unterstützung der Max-Buchner-Forschungs-Stiftung.

* Die von ARMSTRONG angegebenen Aktivitätskoeffizienten zeigen bei der Konsistenzprüfung nach REDLICH-HERRINGTON eine Inkonsistenz, die allerdings gering ist ($I_T = 0,3$ cal/Mol; zur Bedeutung von I_T siehe u.a.⁸).

** Auch bei 80,16°K ist die $\Delta\bar{G}^E$ -Kurve der Autoren⁷ noch S-förmig.

⁷ B. F. DODGE and A. K. DUNBAR: J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 591; zitiert in: Landolt-Börnstein IIa. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

⁸ G. SCHNEIDER, Z. physik. Chem. Neue Folge **24** (1960) 165.

Markenmethode in den Untersuchungen des Mechanismus der Oxydation von Metallen und Legierungen

Von

S. MROWEC

Institut für Bergbauchemie, Berg- und Hüttenakademie, Krakau

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. Oktober 1960)

1. Einleitung und Problemstellung

Bei der Untersuchung der Oxydation von Metallen und Legierungen gehört der Diffusionsmechanismus der einzelnen Reaktionspartner zu den wichtigsten Problemen. Eine bedeutende Rolle spielt dabei die Markenmethode, die bereits im Jahre 1929 von PFEIL¹ vorgeschlagen und später von CZERSKI²⁻⁴, BIRCHENALL⁵, SACHS⁶, ARCHAROW⁷ u.a. weiter entwickelt wurde. In vielen Fällen ließen sich bislang die nach der Markenmethode erhaltenen Ergebnisse weder mit den auf Grund der Fehlordungstheorie von WAGNER und SCHOTTKY gezogenen Schlußfolgerungen noch mit den bei der Untersuchung der Selbstdiffusion festgestellten Tatsachen in Einklang bringen. Die Markenversuche könnten nämlich darauf hinweisen, daß im Falle von Metallen und Legierungen die Zweischichtigkeit des Zunders mit ungestörtem Anionenteilgitter seine Ursache immer in der in entgegengesetzten Richtungen erfolgenden Diffusion beider Reaktionspartner (des Metalls

¹ L. B. PFEIL, Iron Steel Inst. **119** (1929) 501, **131** (1931) 237.

² L. CZERSKI, Roczniki Chem. **17** (1937) 436.

³ L. CZERSKI, Arch. Górn.-Hutn. **2** (1954) 3.

⁴ L. CZERSKI, S. MROWEC und T. WERBER, Arch. Hutn. **3** (1958) 37.

⁵ M. DEVIES, M. SIMNAD and C. BIRCHENALL, J. Metals **191** (1951) 889.

⁶ K. SACHS, Metallurgia **54** (1956) 11.

⁷ W. ARCHAROW, Fizyka Mietallow i Mietallowied. **8** (1959) 13.

und der oxydierenden Komponente) hat. Aus der Fehlordnungstheorie ergibt sich hingegen, daß in diesem Falle die Diffusion der oxydierenden Komponente unwahrscheinlich ist. Die letzten Veröffentlichungen von BIRCHENALL⁸, CAGNET und MOREAU⁹, RICKERT¹⁰ und vom Verfasser¹¹⁻¹⁴ haben gezeigt, daß die Ursache dieser Widersprüche hauptsächlich in einer falschen Deutung der nach der Markenmethode erhaltenen Ergebnisse zu suchen ist.

In der vorliegenden Arbeit wird einerseits die bisherige Interpretierung kritisch diskutiert und andererseits werden auf Grund der Untersuchungen an den Modellsystemen $Cu-S$, $Ag-S$ und $Cu-Zn-S$ zur Behebung der Widersprüche nötige Änderungen vorgeschlagen.

2. Methoden der Markierung

Die Markenmethode bei den Untersuchungen des Oxydationsmechanismus besteht darin, daß man auf die Oberfläche des zu untersuchenden Metalls oder der zu untersuchenden Legierung eine Substanz aufbringt, die unter den gegebenen Bedingungen weder mit dem Metall noch mit den im Zunder vorhandenen Verbindungen chemisch reagiert. Diese Substanz (Marke genannt) wird an die Oberfläche des Metalls entweder in Form einer dünnen, nicht zusammenhängenden Schicht oder auch in Form eines dünnen Drahtes angebracht.

Damit der für die Versuche notwendige enge Kontakt zwischen der Marke und der Oberfläche des zu untersuchenden Metalls gewährleistet ist, empfiehlt CZERSKI^{2,3}, dünne Drähte zu verwenden, die nach dem Aufbringen auf den Probekörper mit einer Schicht des zu oxydierenden Metalles elektrolytisch bedeckt werden. Bei Legierungen darf diese Methode jedoch nicht angewendet werden. Auch eine von CAGNET und MOREAU^{9,15} angegebene Methode ist nicht allgemein anwendbar. Dagegen erscheint dem Verfasser der Vorschlag, die

⁸ R. MEUSSNER und C. BIRCHENALL, Corrosion **13** (1957) 677t.

⁹ J. MOREAU and M. CAGNET, Rev. Métallurg. **55** (1958) 1091.

¹⁰ H. RICKERT, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 355.

¹¹ S. MROWEC, Arch. Hüttn. **5** (1960) Nr. 3.

¹² J. MIKULSKI, S. MROWEC, I. STRONSKI und T. WERBER, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 20.

¹³ J. MIKULSKI, S. MROWEC und T. WERBER, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. geol. chim. **7** (1959) 737.

¹⁴ S. MROWEC and T. WERBER, Acta Met. **8** (1960) 819.

¹⁵ M. CAGNET and J. MOREAU, Acta Met. **7** (1959) 427.

Drähte einzupressen¹⁶ oder an der Oberfläche aufzuspannen¹⁷ am geeigneten zu sein. Markierungen aus nicht zusammenhängenden Schichten, die aufgedampft, aufelektrolysiert oder durch Zersetzung von Edelmetallsalzen erhalten wurden, haben ebenso wie eine radioactive Markierung^{5,18} den Nachteil, daß sie sich nur ungenau lokalisieren lassen.

3. Konventionelle Deutung der nach der Markenmethode erhaltenen Ergebnisse

Wird die Marke nach der Reaktion an der Phasengrenze Metall/Zunder vorgefunden, so bedeutet das, daß der Prozeß der Zunderbildung ausschließlich an der Phasengrenze Zunder/oxydierende Phase infolge der nach außen gerichteten Diffusion des Metalls ablief. Wird

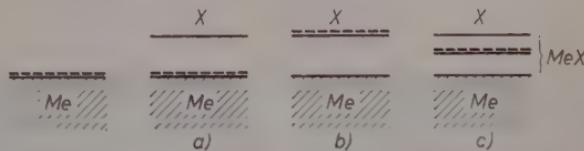


Abb. 1. Grenzlagen der Marke im Zunder (schematisch)

aber die Marke nach dem Ablauf der Reaktion an der äußeren Oberfläche des Zunders gefunden, so bedeutet das, daß der Wachstumsprozeß nur an der Phasengrenze Zunder/Metall infolge der nach innen gerichteten Diffusion der oxydierenden Komponente stattfand. Die Marke muß nämlich in dem Teil des Zunders enthalten sein, welcher im Anfangsstadium der Zunderbildung entstand.

Befindet sich aber die Marke im Innern des Zunders, so wurde bislang geschlossen, daß der Wachstumsprozeß durch gleichzeitige Diffusion des Metalls und der oxydierenden Komponenten (die in zwei entgegengesetzten Richtungen diffundieren) erfolgte. Die Markierung liegt an der Grenze zwischen zwei Schichten, von denen bisher angenommen wurde, daß die äußere durch die Diffusion des Metalles nach außen entsteht und die innere dadurch, daß die oxydierende Komponente nach innen diffundiert. Die äußere Schicht ist gewöhnlich kompakt und polykristallin, die innere dagegen mehr oder weniger porös.

¹⁶ J. SARTELL, S. BENDEL, J. JOHNSTON and C. LI, Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **215** (1959) 420.

¹⁷ H. ENGELL and F. WEVER, Acta Met. **5** (1957) 695.

¹⁸ R. CARTER and F. RICHARDSON, J. Metals **7** (1955) 336.

Abb. 1 zeigt schematisch die drei besprochenen Grenzlagen der Marke im Zunder. Gegen diese Deutung der Markenversuche lassen sich im Falle der zwei ersten Grenzlagen der Marke keine wesentlichen Einwände erheben. Die Deutung gilt jedoch nur dann, wenn der entstandene Zunder einschichtig ist, was bei reinen Metallen selten und bei Legierungen praktisch nie der Fall ist. Dagegen führt die Deutung im dritten Falle zu Widersprüchen mit der Theorie und ist im Lichte der Untersuchungen von RICKERT¹⁰ und vom Verfasser¹¹⁻¹⁴ nicht stichhaltig.

4. Versuche mit Silber- und Kupfersulfiden

Den Gegenstand der Untersuchungen bildeten die Systeme Metall/Schwefel und binäre Legierung/Schwefel, da sie für die Untersuchungen des Mechanismus der Zunderentstehung als Modellsysteme sehr geeignet sind^{8,10,11-14,19}. Unter den Sulfidsystemen sind $Cu-S$ und $Ag-S$



a)



b)

Abb. 2. Mikroaufnahmen von Sulfidzunderschliffen mit einer Platindrahtmarkierung. a) Kupfer bei $444^{\circ}C$ in flüssigem Schwefel 9 Minuten lang geschwefelt; Vergrößerung 60fach. b) Silber bei $444^{\circ}C$ 7 Minuten lang in flüssigem Schwefel; Vergrößerung 40fach.

¹⁹ B. LICHTER and C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **107** (1960) 168.

besonders interessant^{10,11}, da die Bildung des Zunders auf diesen Metallen zu den schnellsten Festkörperreaktionen gehört. Der während der Reaktion zwischen Kupfer bzw. Silber und dem flüssigen Schwefel bei 444 °C gebildete Zunder besteht aus $Cu_{2-x}S^{11,19}$ bzw. $Ag_{2-y}S^{20}$. In beiden Fällen wird zweischichtiger Zunder gebildet, dessen Schichten deutlich unterscheidbar sind. Die äußere, den überwiegenden Teil des Zunders bildende, kompakte, polykristalline Schicht weist geordnete Wachstumstextur auf; die innere Schicht ist stark porös und texturlos.

Die Untersuchungen von RAHLFS²¹ und RICKERT haben gezeigt, daß in $Cu_{2-x}S$ und $Ag_{2-y}S$ praktisch keine Störung des Anionenteilgitters auftritt, daß dagegen das Kationenteilgitter sehr viele Fehlstellen enthält. Man könnte also erwarten, daß das Wachstum eines solchen Zunders ausschließlich infolge der nach außen gerichteten Diffusion der Ionen und Elektronen über die Defektstellen im Kationenteilgitter des Zunders erfolgt. Nach der bisherigen Schlußweise bei Markenversuchen sollte jedoch diese Zweischichtigkeit auf die Diffusion beider Komponenten (des Metalls nach außen und des Schwefels nach innen) zurückzuführen sein.

Abb. 2 stellt Mikroaufnahmen von Sulfidzunderschliffen dar, die nach der Schwefelung von Kupfer und Silber in flüssigen Schwefel bei 444 °C hergestellt wurden.

Als Marke diente in diesem Falle ein Platindraht ($\varnothing = 7 \cdot 10^{-3}$ cm), der an der polierten Oberfläche des Metalls wie in den Untersuchungen von ENGELL und WEVER¹⁷ aufgespannt war. Die Zweischichtigkeit ist in beiden Fällen deutlich zu erkennen und die Platinmarke befindet sich im Innern des Zunders. Den in Abb. 2 dargestellten Fall beobachtet man bei vielen Paarungen eines Metalles mit einer oxydierenden Komponente.

5. Neue Deutungen der Markenversuche

Arbeiten vom Verfasser¹¹⁻¹³ und RICKERT¹⁰ haben nahegelegt, daß der zweischichtige Zunder auf Kupfer und Silber nicht infolge der entgegengerichteten Diffusion beider Reaktionspartner gebildet wird, sondern daß im Bildungsprozeß der inneren porösen Schicht die Entstehung von Spalten zwischen dem Metall und der Zunderschicht die entscheidende Rolle spielt. Das Modell der Entstehung des zweischichtigen

²⁰ C. WAGNER, J. chem. Physics **21** (1953) 1819.

²¹ P. RAHLFS, Z. physik. Chem. **31** (1936) 157; H. RICKERT, Z. physik. Chem. Neue Folge **24** (1960) 418.

Zunders (ohne das dabei die nach innen gerichtete Diffusion der oxydierenden Komponente auftrate) wurde in einer der vorigen Arbeiten beschrieben¹¹. Abb. 3 zeigt schematisch den Mechanismus dieses Prozesses.

Wie in Abb. 2a und b zu sehen ist, liegt die Marke in beiden Fällen in der inneren Zunderschicht. Im Anfangsstadium des Prozesses, solange die Zunderschicht noch dünn genug ist, wird — trotz begrenzter Ausmaße der oxydierten Präparate — die Abnahme der Metallmenge durch plastisches Fließen dieser Schicht kompensiert. In diesem

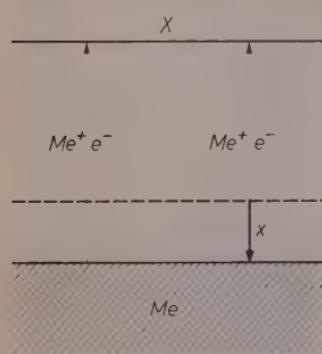


Abb. 3. Schema der Bildung eines einphasigen, zweischichtigen Zunders für den Fall, in dem eine nach innen gerichtete Diffusion der oxydierenden Komponente nicht auftritt

der Stärke dieser Schicht). Sie kann dem sich immer mehr verkleinern den Metallkern immer schwerer folgen und endlich kommt es zur Bildung eines Spaltes zwischen dem Metall und dem Zunder. Infolge der Bildung dieses Spaltes zerfällt der Zunder an der Phasengrenze Zunder/Spalt und baut zwischen der Marke und dem Metall eine poröse Schicht auf, wobei die Marke in die poröse Schicht übergeht.

Befindet sich also die Marke — unabhängig von der Oxydationsdauer und damit von der Stärke der Zunderschicht — in der äußeren Schicht und weist sie keine Tendenz auf, in die innere poröse Schicht überzugehen, so kann man schließen, daß in diesem Falle die äußere Zunderschicht nicht abgebaut wird. In diesem Fall wird also die innere Schicht durch die nach innen gerichtete Diffusion der oxydierenden

Stadium des Prozesses wird also ein einschichtiger Zunder gebildet, und die Lage der Marke muß bezeugen, daß die Oxydation ausschließlich infolge der nach außen gerichteten Diffusion des Metalls zustande kommt. Abb. 4 stellt Mikroaufnahmen von Schliffen der Zunder dar, die unter sonst gleichen Bedingungen wie in den vorigen Versuchen bei Kupfer und Silber erhalten wurden. Die Schwefelungsdauer wurde jedoch diesmal so gewählt, daß nur ein einschichtiger Zunder entstehen konnte (sehr kurze Schwefelungszeiten). Hier befindet sich die Marke — wie erwartet — an der Phasengrenze Zunder/Metall. Wird jedoch der Schwefelungsprozeß fortgesetzt, so wird das plastische Fließen der Zunderschicht immer mehr behindert (infolge zunehmender Stärke dieser Schicht).

Komponente gebildet. Die vom Verfasser unter Verwendung der radioaktiven Schwefel- und Zinkisotope durchgeföhrten Untersuchungen haben gezeigt, daß im Wachstumsprozeß des auf dem Cu-Zn-Legierungen entstehenden zweischichtigen Zunders die Rolle der nach innen gerichteten Diffusion der oxydierenden Komponente nicht verkannt werden darf²²⁻²⁵.



a)



b)

Abb. 4. Mikroaufnahmen von Sulfidzunderschliffen mit Platindrahtmarkierung.
a) Kupfer 25 Sekunden lang bei 444°C in flüssigem Schwefel; Vergrößerung 210fach; b) Silber 30 Sekunden lang in flüssigem Schwefel bei 444°C; Vergrößerung 180fach

Dieses System eignet sich also gut als Kontrollsystrem, um an seinem Beispiel die Richtigkeit des oben geschilderten Gedankenganges zu prüfen. Abb. 5 zeigt Mikroaufnahmen von Sulfidzunderschliffen, die nach der Schwefelung einer 9%igen Cu-Zn-Legierung im flüssigen

²² J. MIKULSKI, S. MROWEC and T. WERBER, Bull. Acad. Poln. Sci. Ser. geol. chim. **7** (1959) 547.

²³ J. MIKULSKI, S. MROWEC, I. STRONSKI und T. WERBER, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Mat.-Phys. **8** (1960) 333.

²⁴ S. MROWEC, Arch. Hutn. (im Druck).

²⁵ A. BRÜCKMAN, S. MROWEC, T. WERBER und J. GILEWICZ, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim. **8** (1960) 489.



a)



b)



c)



d)

Abb. 5. Mikroaufnahmen von Sulfidzunderschliffen mit Platindrahtmarkierungen, die nach der Schwefelung einer 9%igen Cu-Zn-Legierung bei 444°C hergestellt worden waren. a) Schwefelungsdauer 2 Minuten, Vergrößerung 240fach; b) Schwefelungsdauer 7,5 Minuten, Vergrößerung 120fach; c) Schwefelungsdauer 30 Minuten, Vergrößerung 40fach.; d) Schwefelungsdauer 120 Minuten, Vergrößerung 30fach

Schwefel bei 444°C hergestellt wurden. Man erkennt, daß sich die Marke — unabhängig von der Schwefelungsdauer (zwischen 2 und 120 Minuten) — in der äußeren Zunderschicht, an der Grenze mit der heterophasigen inneren Schicht, befindet.

Mit einem analogen Mechanismus des Zunderwachstums hat man es anscheinend auch bei der Hochtemperaturoxydation von Nickel und Kobalt zu tun. Die vom Verfasser durchgeföhrten Untersuchungen haben nämlich darauf hingewiesen, daß unabhängig von der Oxydationsdauer auf beiden Metallen zweischichtiger Zunder entsteht, wobei die nicht zusammenhängende 1 μ starke Platinschichtmarke keine Tendenz aufweist, in die innere Zunderschicht überzugehen.

Man nimmt also an, daß die innere Zunderschicht entweder infolge der nach innen gerichteten Diffusion der oxydierenden Komponente oder infolge des Zerfalls der äußeren Zunderschicht wächst. Markenversuche können also — sofern man sowohl nach kurzen als auch nach längeren Zeiten beobachtet — mitentscheiden, welcher von beiden besprochenen Mechanismen im gegebenen Falle die überwiegende Rolle spielt.

6. Weitere Ursachen der Markenverschiebung

Untersuchungen von JENKINS²⁶ deuten darauf hin, daß die Bildung der inneren Zunderschicht nicht unbedingt mit einem der oben besprochenen Mechanismen verbunden sein muß. Bei der Untersuchung des Oxydationsmechanismus von Titan konnte JENKINS nämlich feststellen, daß die innere poröse Zunderschicht dadurch gebildet werden kann, daß im Metallkern infolge ständiger Abnahme seiner Masse im Laufe des Oxydationsprozesses eine übersättigte Lösung des Sauerstoffs entsteht. In einem bestimmten Stadium des Prozesses wird infolgedessen eine Verbindung des Metalls mit dem Sauerstoff an der Phasengrenze Zunder/Metall ausgeschieden, was zur Bildung der inneren Zunderschicht führt. Die Marke muß sich zu jedem Zeitpunkt in der äußeren Zunderschicht an der Grenze mit der inneren Schicht befinden und dadurch zu der falschen Schlüßfolgerung verleiten, daß die innere Schicht infolge der nach innen gerichteten Diffusion der oxydierenden Komponente gebildet wird. Vor der Oxydation muß das Metall also bei hohen Temperaturen entgast werden, damit es während der Oxydation nicht zur Bildung der übersättigten Lösung des Sauer-

²⁶ G. WALLWORK and A. JENKINS, J. elektrochem. Soc. **106** (1959) 10.

stoff im Metall kommen kann. Auch ist es ratsam, größere Proben zu verwenden.

In manchen Fällen konnte festgestellt werden, daß die Marke nicht an der Grenze zwischen den beiden Zunderschichten, sondern in der kompakten äußeren Schicht liegt⁸. BIRCHENALL erklärt die anomale Lage der Marke durch den sogenannten „undercutting mechanism“. Dieser Mechanismus beruht auf dem abschirmenden Einfluß der Marke, die die nach außen gerichtete Diffusion des Metalls behindert. Im Anfangsstadium des Prozesses bildet sich unter der Marke auf dem

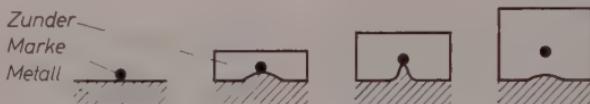


Abb. 6. Einzelne Stadien des „undercutting mechanism“ (schematisch).

Metallkern ein Hügel, der im Laufe der Zeit immer mehr hervortritt. Die Breite dieses Hügels nimmt aber gleichzeitig ab, weil das Metall in den Zunder übergeht und in der Richtung zur Oberfläche des Zunders diffundiert.

Dauert die Reaktion genügend lange, so wird das den Hügel bildende Metall vollständig oxydiert, und die Marke verliert den Kontakt mit dem Metallkern, so daß sie schließlich im Innern der Zunderschicht liegt. Diese Erscheinung kann selbstverständlich nur dann auftreten, wenn der Zunder ausreichend plastisch ist, damit er trotz der entstehenden Rauheit der Oberfläche des Kerns mit dem Metall im Kontakt bleiben kann. Abb. 6 zeigt schematisch einzelne Stadien des beschriebenen Mechanismus.

Es muß betont werden, daß der abschirmende Einfluß der Marke dann am deutlichsten auftritt, wenn ein verhältnismäßig breites Band verwendet wird.

7. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Untersuchungen haben gezeigt, daß man aus der Lage der Marke im Innern des zweischichtigen Zunders keinesfalls unbedingt auf eine in zwei entgegengesetzte Richtungen verlaufende Diffusion beider Reaktionspartner schließen darf. Nur wenn sich die Marke — unabhängig von der Dauer des Oxydationsprozesses — in der äußeren Schicht in der Nähe der Phasengrenze mit der inneren Schicht befindet, ist dieser Schluß richtig.

Wird jedoch festgestellt, daß die Marke während der fortschreitenden Oxydation von der kompakten Außenschicht in die poröse innere Schicht übergeht, so deutet das darauf hin, daß die äußere Zunder- schicht an der Grenze mit der inneren Schicht abgebaut wird. In diesem Falle wird der zweischichtige Zunder ohne Auftreten der nach innen gerichteten Diffusion der oxydierenden Komponente gebildet^{10,11}. Bei Markenversuchen sollte stets die Oxydationsdauer mit berücksichtigt werden, da Einzelergebnisse, für sich genommen, zu falschen Schlüssen über den Mechanismus der Zunderbildung auf Metallen und Legierungen verleiten.

Die wichtigste Voraussetzung für die Markenmethode besteht im möglichst guten Kontakt der Marke mit der Oberfläche des untersuchten Metalls, welches vor der Oxydation entgast werden muß, sowie in richtiger Wahl der Substanz, die als Marke verwendet werden soll. Sehr dünne, nicht zusammenhängende Edelmetallschichten (Platin, Gold) scheinen sich für diesen Zweck am besten zu eignen, besonders wenn sie durch mehrmaliges Eintauchen des Probekörpers in eine gesättigte Ammoniumchlorplatinat- oder Goldchloridlösung hergestellt worden sind. In diesem Falle kann nämlich der abschirmende Einfluß der Marke praktisch vernachlässigt werden.

Untersuchungen über die Grundlagen der thermometrischen Titration *

Von

J. BARTHEL, F. BECKER und N. G. SCHMAHL

Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. Oktober 1960)

Für die bei thermometrischen Titrationen erhaltenen Temperatur-Zeitkurven werden unter Berücksichtigung der Volumenabhängigkeit, der Wärmekapazität und der Reaktionswärme, des Wärmeaustausches mit der Umgebung, der Verdünnungs- und Rührwärme allgemeingültige Gleichungen abgeleitet. Die Auswertung der mittels einer einfachen Versuchsanordnung erhaltenen Temperatur-Zeitkurven für eine Reihe von ausgewählten Neutralisationsreaktionen an Hand eines graphischen Verfahrens liefert die kalorischen Daten der Reaktionen mit befriedigender Genauigkeit und gibt Auskunft über die Sicherheit der Endpunktbestimmung. Im Falle der Titration schwacher Säuren wird gezeigt, wie man unter Berücksichtigung der Dissoziationsgrade der verschiedenen Stufen aus den aufgenommenen ΔT - t -Kurven die Dissoziationswärmen ermitteln kann.

1. Einführung

Der thermometrischen Titration¹ liegt die Beobachtung der Temperaturänderung zugrunde, die bei schneller Reaktion der Reaktionspartner im Verlaufe einer Titration als Folge der Reaktionswärme auftritt. Bei einem anisotherm geführten Prozeß wird die Temperaturänderung als Funktion des zugegebenen Reagenzvolumens bestimmt

$$\Delta T = f(v).$$

* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Karlsruhe 1961.

¹ Bezuglich Nomenklatur vgl. man D. N. HUME and J. JORDAN, Analytic. Chem. **30** (1958) 2064.

Ist die Zugabe der Titerflüssigkeit durch ein bekanntes Zeitgesetz gesteuert, so kann die Temperaturänderung stattdessen auch als Funktion der Zeit aufgetragen werden

$$\Delta T = f(t).$$

Wird im Verlauf der Titration ein Äquivalenzpunkt überschritten, so hat im folgenden Beobachtungsabschnitt die Reaktionswärme einen anderen Wert, oder sie fehlt ganz. Im $\Delta T \cdot v$ -Diagramm wie im $\Delta T \cdot t$ -Diagramm deutet sich daher ein Äquivalenzpunkt im allgemeinen als Knickpunkt an.

Seit der ersten Beschreibung der thermometrischen Titration² durch DU TOIT und GROBET ist diese Methode zur Endpunktanzeige bei Säure-Basen-Titrationen^{2,3,4}, Fällungstitrationen^{4,5,6}, Komplexbildungsreaktionen^{2,7} und Redoxtitrationen⁶ herangezogen worden. Die Methode ist unabhängig vom Lösungsmittel⁸ und vom Zustand der Lösung⁴ (Emulsion, Aufschämmung) anwendbar. Sie lässt sich automatisieren^{4,9,10} und ergibt in dieser Form eine kurze Versuchsdauer bei hoher Empfindlichkeit.

Die Vielzahl der Anwendungen hat die thermometrische Titration als wertvolles analytisches Hilfsmittel ausgewiesen. Da praktisch jede chemische Reaktion mit Wärmeeffekten verbunden ist, kann die thermometrische Titration als universelles Titrationsverfahren angesehen werden. Darüber hinaus ergibt sich die Möglichkeit, aus den aufgenommenen Diagrammen die kalorischen Daten der Reaktionen zu entnehmen, wovon unseres Wissens selten Gebrauch gemacht worden ist. Die bisher angegebenen Verfahren zur angenäherten Bestimmung

² P. DU TOIT und E. GROBET, J. Chim. physique **19** (1921) 324; P. MOUDAIN-MOUVAL und R. PARIS, C. R. Acad. Sci. [Paris] **198** (1934) 1154; **207** (1938) 338.

³ R. PARIS und J. ROBERT, C. R. Acad. Sci. [Paris] **223** (1946) 1135; R. PARIS und P. TARDY, C. R. Acad. Sci. [Paris] **223** (1946) 1001; Y. TRAMBOUZE, C. R. Acad. Sci. [Paris] **233** (1951) 648; J. JORDAN and W. H. DUMBAUGH JR., Analytic. Chem. **31** (1959) 210.

⁴ H. W. LINDE, L. B. ROGERS and D. N. HUME, Analytic. Chem. **25** (1953) 404.

⁵ E. GROBET, J. Chim. physique **19** (1921) 331.

⁶ C. MAYR und J. FISCH, Z. analyt. Chem. **76** (1929) 418.

⁷ K. CHATTERJI, J. Indian Chem. Soc. **32** (1955) 366.

⁸ S. T. ZENCHELSKY, J. PERIALE and J. C. COBB, Analytic. Chem. **28** (1956) 67.

⁹ J. P. PHILLIPS, Automatic Titrators, Academic Press, New York 1959; S. T. ZENCHELSKY and P. R. SEGATTO, Analytic. Chem. **29** (1957) 1856.

der Reaktionsenthalpien¹⁰ aus den ΔT -t-Kurven der Titration sind vereinfachte graphische Methoden, die nicht ohne weiteres auf komplex gelagerte Fälle angewandt werden können.

Nach unserer Auffassung besteht der besondere Wert der kalorimetrischen Titration in der Möglichkeit einer gleichzeitigen Bestimmung der umgesetzten Äquivalente und der Reaktionsenthalpien, sowie in der Messung der Abhängigkeit der Reaktionsenthalpien vom bereits erfolgten Umsatz. Die Auswertung dieser Möglichkeit erfordert eine eingehende Diskussion der theoretischen Grundlagen der Methode, die bisher nicht durchgeführt worden ist.

In dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen der thermometrischen Titration untersucht. Es wird ein rechnerisches und graphisches Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der umgesetzten Äquivalente und der kalorischen Daten der Reaktion entwickelt. An Hand experimenteller Beiträge aus dem Gebiet der Säure-Basen-Titration werden Aussagemöglichkeiten der thermometrischen Titration diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

Zu einer vorgelegten verdünnten Lösung der Verbindung A , Molarität a , wird mit der Geschwindigkeit dv/dt ($l \text{ min}^{-1}$) eine Lösung der Verbindung B , Molarität b , gegeben. Die Reaktion zwischen A und B liefert die vom zugegebenen Volumen abhängige thermische Leistung $w_R(v) \equiv w_R(t)$. Die gleichzeitige Verdünnung von B im vorgelegten Volumen von A ist mit einer molaren Verdünnungswärme ΔH_V verbunden; A selbst sei so stark verdünnt, daß die durch Zugabe von B bedingte Verdünnungswärme von A vernachlässigbar ist. Dann ist die thermische Leistung des Prozesses (in cal. min^{-1})

$$W_1 = w_R(t) - \Delta H_V \cdot b \cdot \frac{dv}{dt}. \quad (1)$$

Besonders einfach liegt der Fall, wenn die thermische Leistung $w_R(t)$ nur über die Zugabegeschwindigkeit der Titerlösung B zeitabhängig ist. Bedeutet ΔH_R die molare Reaktionswärme der chemischen Umsetzung, so ist

$$w_R(t) = -\Delta H_R \cdot b \cdot \frac{dv}{dt}. \quad (1a)$$

¹⁰ J. JORDAN and T. G. ALLEMAN, Analytic. Chem. **29** (1957) 9; J. JORDAN and W. H. DUMBAUGH JR., Analytic. Chem. **31** (1959) 210; H. J. KEILY and D. N. HUME, Analytic. Chem. **28** (1956) 1294.

Hierzu kommen, bedingt durch die Versuchsanordnung, die thermischen Leistungen von Wärmeaustausch, Rührung und Vermischung der auf verschiedenen Temperaturen befindlichen Lösungen A und B . Es seien $T = T(t)$ die im Reaktionsgefäß gemessene Temperatur, θ die konstante Temperatur der Umgebung, T_B die konstante Temperatur der Lösung B und c_B die Wärmekapazität pro Liter der Lösung B . Die Vermischung der Titerflüssigkeit B mit der Vorlage bedingt eine thermische Leistung

$$W_2 = -c_B(T - T_B) \frac{dv}{dt}. \quad (2)$$

Das zur Vermischung der Reaktionspartner erforderliche mechanische Rühren liefert eine konstante Leistung

$$W_3 = w_0. \quad (3)$$

Auf Grund des Temperaturgefälles zwischen Reaktionsgefäß und Umgebung wird vom Reaktionsgefäß nach dem NEWTONSchen Abkühlungsgesetz die Leistung

$$W_4 = -C(t)\alpha(T - \theta) \quad . \quad (4)$$

nach außen abgeführt. Die Abkühlungskonstante α sei im überstrichenen Temperaturbereich konstant.

$$C(t) = C_0 + c_B \int_0^t \frac{dv}{dt} dt \quad (5)$$

ist die zeitlich veränderliche Wärmekapazität des gefüllten Titrationsgefäßes, $C_0 = C(0)$ die Wärmekapazität vor Beginn der Reagenzzugabe.

Die gesamte thermische Leistung

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (6)$$

ist der beobachteten Temperaturänderungsgeschwindigkeit proportional:

$$W = C(t) \frac{dT}{dt}. \quad (7)$$

Es ergibt sich aus Gl. (6) bei Einsetzen der Leistungen aus Gl. (1) bis (4) und der Gesamtleistung (7) die Beziehung

$$\begin{aligned} C(t) \frac{dT}{dt} &= w_R(t) - \Delta H_V b \frac{dv}{dt} - c_B(T - T_B) \frac{dv}{dt} \\ &\quad + w_0 - C(t)\alpha(T - \theta). \end{aligned} \quad (8)$$

Die Lösung dieser linearen inhomogenen Differentialgleichung mit der Anfangsbedingung $t = t_0$, $T = T_0$ liefert

$$C(t)(T - T_0)$$

$$\begin{aligned} &= e^{-\kappa t} \int_{t_0}^t w_R(t) e^{\kappa t} dt - [b \Delta H_V - c_B(T_B - \theta)] e^{-\kappa t} \int_{t_0}^t \frac{dv}{dt} e^{\kappa t} dt \\ &- c_B(T_0 - \theta) \int_{t_0}^t \frac{dv}{dt} dt + [1 - e^{-\kappa(t-t_0)}] \left[\frac{w_0}{\kappa} - C(t_0)(T_0 - \theta) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Der Ansatz (5) berücksichtigt nicht den Anteil δ (in $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1}$ pro Liter zugegebener Lösung) des Reaktionsgefäßes an der Änderung der Wärmekapazität, die durch Zugabe der Lösung B bedingt ist. Der vollständige Ansatz lautet

$$C(t) = C_0 + (c_B + \delta) \int_{t_0}^t \frac{dv}{dt} dt. \quad (5a)$$

Man kann diesen Effekt näherungsweise berücksichtigen, wenn man in Gl. (8) und (9) c_B durch $(c_B + \delta)$ ersetzt. Der hierdurch bedingte Fehler in Gl. (2) ist vernachlässigbar, da $c_B \gg \delta$ und $W \gg W_2$ ist.

3. Meßanordnung und Meßmethode

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden in einem DEWAR-Gefäß mit einer einfachen Meßanordnung ausgeführt. Im Deckel des DEWAR-Gefäßes sind BECKMANN-Thermometer, Rührerdurchführung (KPG Schliff) und Heizwiderstand so befestigt, daß sich ihre Stellung während der Versuche nicht ändert, vor allem die Eintauchtiefe bei gleicher eingefüllter Lösungsmenge gewahrt bleibt. Durch eine weitere Bohrung im Deckel kann eine Bürettenspitze eingeführt werden. Die elektrische Heizung erlaubt in der üblichen Weise die Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters und kann zur Angleichung der Anfangstemperatur T_0 an die Temperatur T_B der Titerflüssigkeit oder θ der Umgebung benutzt werden.

Soll die Meßanordnung lediglich zur Endpunktbestimmung dienen, so genügt die Verwendung einer normalen Bürette für die Zugabe der Titerlösung B . Die Bürette sollte jedoch an den Stellen, an denen sie bei der Benützung der Berührung mit den Händen ausgesetzt ist, wärmeisoliert sein. Die Zugaben aus der Bürette brauchen nicht nach einem definierten Zeitgesetz zu verlaufen. Die Abszissenwerte der

Knickpunkte im ΔT - v -Diagramm, die die Äquivalenzpunkte der Titration anzeigen, hängen nur vom $w_R(t)$ in Gl. (9) ab, so daß die Deutung des Diagramms auf Grund der Gleichung

$$C(t)(T - T_0) = -\Delta H_R \cdot b \cdot v \quad (10)$$

erfolgen kann. Diese Gleichung wird erhalten, indem man in Gl. (9) den Ansatz (1a) einführt und alle Glieder, die nicht ΔH_R enthalten, vernachläßigt. Zur weiteren Vereinfachung wird $z = 0$ gesetzt.

Bei Verwendung der Apparatur zur gleichzeitigen Bestimmung der umgesetzten Äquivalente und der kalorischen Daten der Reaktion ist es unerlässlich, Bürette und DEWAR-Gefäß zu thermostatisieren. Die erwartete Reaktionswärme liefert ein Maß für die erforderliche Temperaturkonstanz. Unter den im folgenden beschriebenen Versuchsbedingungen waren Temperaturschwankungen von etwa $0,01^\circ\text{C}$ tragbar. Unmittelbar vor Beginn der Reagenzzugabe wird das nicht-thermostasierte Lösungsvolumen in Hahn und Auslauf der Bürette verworfen. Dem eigentlichen Versuchsbeginn (t_0) wird eine Vorperiode von etwa 10 Minuten Dauer mit konstantem Temperaturgang vorausgeschickt. Eine gleichlange Nachperiode wird nach beendigter Titration angeschlossen. Zur Auswertung des ΔT - t -Diagramms muß auf die vollständige Gl. (9) zurückgegriffen werden. Es ergibt sich jedoch eine wesentliche Vereinfachung, wenn $dv/dt = v'$ konstant gehalten wird. Diese Bedingung kann in zweierlei Weise erfüllt werden, erstens, indem man die Lösung aus einer mit Synchron-Motor gesteuerten Kolbenbürette kontinuierlich ausdrückt, zweitens durch diskontinuierliche Zugaben gleicher Volumina zu Beginn eines konstanten Zeitintervalls, an dessen Ende die Temperaturablesung erfolgt und dessen Länge durch die Zeit bestimmt ist, die zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes benötigt wird. Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche wurden nach der zweiten Methode ausgeführt. Über die Anwendungen einer automatisch betriebenen Versuchsanordnung mit kontinuierlicher Reagenzzugabe soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

In allen Versuchen wurde das Zeitintervall mit 1 Minute, die Zugabe pro Zeitintervall mit 0,5 bis 1 cm³ festgesetzt. Vorgelegt wurden jeweils $V_0 = 200\text{ cm}^3$ der Lösung A in einem 500 cm³ fassenden DEWAR-Gefäß. Das Konzentrationsverhältnis der Lösungen $A : B$ betrug etwa 1:20. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes wurde zur Bestimmung der Verdünnungswärme nochmals dasselbe

Volumen der Lösung B in gleichen Schritten zugegeben. Die Temperaturablesung erfolgte an Hand eines BECKMANN-Thermometers mit einer Genauigkeit von $0,002^\circ$, die gesamte beobachtete Temperaturänderung $T_\beta - T_0$ (vgl. Abb. 1) betrug für die untersuchten Fälle zwischen $0,5^\circ$ und $1,5^\circ$.

4. Versuchsauswertung

Das zur gleichzeitigen Bestimmung der Äquivalenzpunkte und der kalorischen Daten auszuwertende $\Delta T-t$ -Diagramm enthält vier Hauptteile: Vorperiode ($\dots t_0$), Reaktionsperiode ($t_0 \dots t_\alpha$) mit einem oder mehreren Abschnitten, Verdünnungsperiode ($t_\alpha \dots t_\beta$) und Nachperiode ($t_\beta \dots$).

Abb. 1 zeigt schematisch das $\Delta T-t$ -Diagramm einer Titration mit einem einzigen Reaktionsabschnitt. Da $dv/dt = v' = \text{konst.}$ ist, wächst das zugegebene Volumen v linear mit der Zeit t . Durch Einzeichnen einer v -Achse parallel zur t -Achse lässt sich das Diagramm ebenfalls als $\Delta T-v$ -Diagramm lesen. Die Untersuchungen werden zunächst am einfachsten Beispiel, der Reaktion mit zeitkonstanter Reaktionsleistung, durchgeführt. Die Kurvenabschnitte der einzelnen Perioden in Abb. 1 gehorchen Gl. (9), die mit der Bedingung $dv/dt = v' = \text{konst.}$ bei konstanter Reaktionsleistung w_R nach Gl. (1a) zur Gleichung

$$\begin{aligned} C(t)(T - T_0) \\ = & \left[-(\Delta H_R + \Delta H_V) \frac{bv'}{\zeta} + (T_B - \theta) \frac{c_B v'}{\zeta} + \frac{w_0}{\zeta} - C(t_0)(T_0 - \theta) \right] \\ & [1 - e^{-\kappa(t-t_0)}] - c_B(T_0 - \theta)v'(t - t_0) \quad (11) \end{aligned}$$

führt.

Zur rechnerischen Ermittlung von ΔH_R und ΔH_V müssen zunächst die Größen C_0 , δ (Gl. 5a), w_0 , ζ in Vorversuchen bestimmt werden. C_0 und δ erhält man aus „Wasserwertbestimmungen“ mit dem Anfangsvolumen V_0 und dem Endvolumen $V_0 + v_\beta$.

Die Rührerleistung w_0 wird erhalten, indem man dem Volumen V_0 in der unmittelbaren Nähe der Umgebungstemperatur ($T_0 = \theta$) als einzige Energie die Rührwärme zuführt und $\Delta T = f(t)$ aufträgt. Unter diesen Bedingungen kann $T_0 - \theta = 0$ angenommen werden und es ist gemäß Gl. (3), (6) und (7)

$$C_0(T - T_0) = w_0 t. \quad (12)$$

Der Anstieg der bei konstanter Rührerleistung linearen Funktion (12) liefert w_0 .

Die Bestimmung der Abkühlungskonstante α erfolgt, indem man das Volumen V_0 auf 2 bis 3° über die Umgebungstemperatur erwärmt und die Abkühlungskurve unter Rühren aufnimmt. Gemäß Gl. (3), (4), (6) und (7) ist

$$C_0 \frac{dT}{dt} = -C_0 \alpha(T - \theta) + w_0.$$

Die Anwendung der GUGGENHEIMSchen Auswertemethode¹¹ für Zeitgesetze erster Ordnung führt auf die lineare Darstellung der Abkühlungskurve in der Form

$$\log(T - T') = -0.4343 \alpha t + \log(e^{-\alpha t} - 1) \left(\frac{w_0}{C_0 \alpha} - T_0 + \theta \right). \quad (13)$$

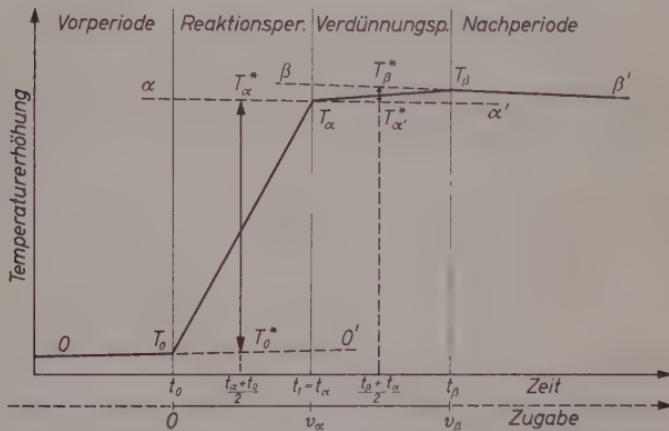


Abb. 1. ΔT - t - und ΔT - v -Diagramm einer Titration mit einem Abschnitt in der Reaktionsperiode

Zwei Gruppen von Meßwerten T und T' werden so aufgenommen, daß der Zeitabstand τ zwischen jedem Wertepaar T und T' konstant ist. Aus dem Anstieg der linearen Funktion (13) erhält man α mit einer Genauigkeit von etwa 2% bei 2stündiger Versuchsdauer.

Messungen mit verschiedenen DEWAR-Gefäßen haben α -Werte der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} min^{-1} ergeben. Das bedeutet, daß die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion in Gl. (11) nach dem quadratischen Glied abgebrochen werden kann

$$1 - e^{-\alpha(t-t_0)} \approx \alpha(t - t_0) \left[1 - \frac{1}{2} \alpha(t - t_0) \right], \quad (14)$$

¹¹ E. A. GUGGENHEIM, Philos. Mag. 2 (1926) 538.

wenn ΔH_R mit einer Genauigkeit von $0,1\%$ bestimmt werden soll. In Vor- und Nachperiode ist die lineare Näherung ausreichend

$$1 - e^{-\kappa(t-t_0)} \approx \kappa(t-t_0). \quad (14a)$$

Für die Beschreibung des ΔT -t-Diagramms (Abb. 1) ergeben sich aus Gl. (11) bei Berücksichtigung von (14) bzw. (14a) die folgenden Gleichungen ($t_0 = 0$):

Vorperiode ($t < t_0$)

$$C_0(T - T_0) = -C_0\kappa t(T_0 - \theta) + w_0 t \quad (15)$$

Reaktionsperiode ($t_0 < t < t_\alpha$)

$$\begin{aligned} [C(t)(T-\theta) - C_0(T_0-\theta)] &\left[1 + \frac{1}{2}\kappa t \right] \\ = -(\Delta H_R + \Delta H_V) b v' t + (T_B - \theta) c_B v' t + w_0 t - C_0\kappa t(T_0 - \theta) \end{aligned} \quad (16)$$

Verdünnungsperiode ($t_\alpha < t < t_\beta$)

$$\begin{aligned} [C(t)(T-\theta) - C(t_\alpha)(T_\alpha-\theta)] &\left[1 + \frac{1}{2}\kappa(t-t_\alpha) \right] \\ = -\Delta H_V b v'(t-t_\alpha) + (T_B - \theta) c_B v'(t-t_\alpha) \\ + w_0(t-t_\alpha) - C(t_\alpha)\kappa(t-t_\alpha)(T_\alpha - \theta) \end{aligned} \quad (17)$$

Nachperiode ($t > t_\beta$)

$$C(t_\beta)(T - T_\beta) = -C(t_\beta)\kappa(t - t_\beta)(T_\beta - \theta) + w_0(t - t_\beta). \quad (18)$$

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ändert sich die Temperatur auch während der Reaktions- und Verdünnungsperiode praktisch linear mit der Zeit, wie sich durch Einsetzen von

$$C(t) = C_0 \left[1 + \frac{c_B}{C_0} v' t \right] \quad \text{bzw.} \quad C(t) = C(t_\alpha) \left[1 + \frac{c_B}{C(t_\alpha)} v'(t-t_\alpha) \right]$$

und Auflösen der Gl. (16) und (17) nach ($T - \theta$) zeigen lässt. Stärkere Krümmungen treten jedoch auf, wenn $w_R(t)$ Funktion des zugegebenen Reagenzvolumens und damit der Zeit ist. Dieser Fall kann auftreten, wenn die Konzentration des Reaktionspartners A durch ein Gleichgewicht bestimmt ist, das von der Konzentration an B in der Lösung abhängt (z.B. pH-Abhängigkeit von A).

Grundsätzlich reichen die Gln. (15) bis (18) zur Bestimmung von ΔH_R und ΔH_V aus. Die Werte für w_0 und κ können aus Vor- und Nachperiode errechnet werden, jedoch ergibt die Bestimmung dieser

Größen aus besonderen Versuchen gemäß Gl. (12) und (13) genauere Resultate. Die Koordinaten der Knickpunkte (T_0, t_0) , (T_α, t_α) und (T_β, t_β) werden durch lineare Extrapolation der benachbarten Kurventeile gewonnen. Damit sind alle Größen bekannt, die zusammen mit den Koordinaten (T_i, t_i) spezieller Kurvenpunkte in Gl. (16) und (17) eingesetzt werden müssen, um ΔH_R und ΔH_V zu errechnen.

Das gleiche Ziel lässt sich auch mit Hilfe einer einfachen graphischen Methode erreichen. Es ist möglich, aus Vor- und Nachperiode die Nachperiode $\alpha\alpha'$ (Abb. 1) der Reaktionsperiode zu konstruieren, wie sie sich bei Abbruch der Reagenzzugabe im Punkte (T_α, t_α) ergeben würde. $\alpha\alpha'$ ist gleichzeitig Vorperiode der Verdünnungsperiode und gehorcht der Gleichung

$$C(t_\alpha)(T - T_\alpha) = -C(t_\alpha)\kappa(t - t_\alpha)(T_\alpha - \theta) + w_0(t - t_\alpha). \quad (19)$$

Die Extrapolation der beiden Geraden oo' und $\alpha\alpha'$ nach Gl. (15) und (19) auf die Zeit $t = (t_\alpha + t_0)/2 = t_\alpha/2$ (zugehörige Funktionswerte T_0^* und T_α^*) liefert

$$C(t_\alpha)(T_\alpha^* - T_\alpha) = C(t_\alpha)\kappa \frac{t_\alpha}{2}(T_\alpha - \theta) - w_0 \frac{t_\alpha}{2} \quad (20a)$$

$$C_0(T_0^* - T_0) = -C_0\kappa \frac{t_\alpha}{2}(T_0 - \theta) + w_0 \frac{t_\alpha}{2}. \quad (20b)$$

Die Gl. (16) der Reaktionsperiode lässt sich in der Form

$$\begin{aligned} C(t)(T - T_0) + \left[C(t)\kappa \frac{t}{2}(T - \theta) - w_0 \frac{t}{2} \right] + \left[C_0\kappa \frac{t}{2}(T_0 - \theta) - w_0 \frac{t}{2} \right] \\ = -(\Delta H_R + \Delta H_V)b v' t + c_B(T_B - T_0)v' t \end{aligned}$$

schreiben. Für $t = t_\alpha$ und unter Berücksichtigung von (20a) und (20b) folgt

$$C(t_\alpha)(T_\alpha^* - T_0^*) = -(\Delta H_R + \Delta H_V)b v' t_\alpha + c_B(T_B - T_0^*)v' t_\alpha. \quad (21)$$

In ähnlicher Weise folgt bei Extrapolation auf den Geraden $\alpha\alpha'$ und $\beta\beta'$ nach Gl. (18) und (19) auf den Punkt $(t_\beta + t_\alpha)/2$ für die Verdünnungsperiode

$$C(t_\beta)(T_\beta^* - T_{\alpha'}^*) = -\Delta H_V b v'(t_\beta - t_\alpha) + c_B(T_B - T_{\alpha'}^*)v'(t_\beta - t_\alpha). \quad (22)$$

Die Größen T_i^* und $T_{i'}^*$ können gemäß Abb. 1 konstruiert werden. Aus Gl. (21) und (22) erhält man ΔH_R und ΔH_V . Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der Eliminierung von w_0 , κ und θ , die nicht mehr gesondert bestimmt zu werden brauchen.

Gl. (21) läßt sich anschaulich wie folgt verstehen: Man denkt sich das gesamte Titervolumen $v't_\alpha$ der Reaktionsperiode ($t_0 \dots t_\alpha$) auf einmal zum Zeitpunkt $t_\alpha/2$ zugegeben. Bei trägheitsloser Temperaturanzeige würde dann ein Temperatursprung von T_0^* auf T_α^* erfolgen. Dieser gedachte Prozeß verläuft augenblicklich und ist daher unabhängig von α , w_0 und θ .

Statt des Abszissenwertes t_α kann natürlich jeder andere Punkt t_j der Reaktionsperiode gewählt werden. Dort ist dann entsprechend $\alpha\alpha'$ die Gerade jj' zu konstruieren. Der Temperatursprung $T_j^* - T_0^*$ liegt beim Abszissenwert $t_j/2$. Eine analoge Betrachtung gilt für Gl. (22).

Die Konstruktion der Geraden $\alpha\alpha'$ erfolgt näherungsweise, indem man zu oo' und $\beta\beta'$ Parallelen durch (T_α, t_α) legt und unter Berücksichtigung des Gewichtes die mittlere Gerade $\alpha\alpha'$ zeichnet. Das Gewicht der beiden Geraden kann proportional den Abständen $(T_\alpha - T_0)$ bzw. $(T_\beta - T_\alpha)$ angesetzt werden. Der Fehler bei dieser Konstruktion ist klein, da oo' und $\beta\beta'$ sich voneinander nur wenig im Anstieg unterscheiden.

Die vorangehenden für zeitkonstante Reaktionsleistungen beschriebenen Auswertemethoden lassen sich sinngemäß auf die verschiedenen Fälle zeitabhängiger Reaktionsleistungen übertragen. Der Grad der bei diesen Verfahren notwendigen Näherungen wird in Abschnitt 6 diskutiert.

5. Reaktionen mit konstanter Reaktionsleistung w_R

Als einfaches Beispiel für die Klasse der Reaktionen mit zeitkonstanter Reaktionsleistung bietet sich die Neutralisation $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ an, deren Reaktionswärme, die Neutralisationswärme ΔH_N , beim molaren Umsatz einer einbasischen starken Säure mit einer starken Base beobachtet wird. Das ΔT - t -Diagramm ist vom Typ der Abb. 1; der Punkt (t_α, T_α) ist der Neutralpunkt.

Zur thermometrischen Titration dienten Säuren und Basen, die vorher nach Standardmethoden eingestellt worden waren. Die Endpunktbestimmung nach der thermometrischen Methode lieferte in allen Fällen Werte mit einer Abweichung von weniger als 0,2% von den eingestellten Sollwerten.

Die Bestimmung der Reaktionswärme erfolgt wegen der Gültigkeit des Ansatzes (1a) mittels der graphischen Methode nach Gl. (21) und (22). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme erhält man $\frac{d \Delta H_R}{d \vartheta} = 0,07$ kcal/grad mol. Mit diesem Wert wurden die

Neutralisationswärmen ΔH_N^0 bei 25°C errechnet (Tab. 1, Spalte 4). Es folgt in der Umgebung von $\vartheta = 25^\circ\text{C}$

$$\Delta H_N = - [13,35 + (25 - \vartheta) 0,07] \text{ kcal/mol.} \quad (23)$$

Tabelle 1. Bestimmung der Neutralitätswärme aus der Titration starker Säuren mit NaOH

Vorlage: $V_0 = 200 \text{ cm}^3$ Säure der Konzentration $a = 0,05 \text{ mol/l}$;

Titerlösung: NaOH , 1 n

Vorgelegte Säure	$\vartheta^\circ\text{C}$	$\Delta H_R (\vartheta^\circ\text{C})$ kcal/mol	$\Delta H_{N,293}$ kcal/mol
HCl^{12}	21,0	$-13,64 \pm 0,08$	$-13,36$
	23,0	$-13,48 \pm 0,08$	$-13,34$
	25,2	$-13,34 \pm 0,08$	$-13,35$
HClO_4	23,0	$-13,59 \pm 0,08$	$-13,45$
HCl -Mittelwert:			$-13,35$

6. Reaktionen mit zeitabhängiger Reaktionsleistung $w_R(t)$

Die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base ist wegen der vom Neutralisationsgrad abhängigen Dissoziation und der damit verbundenen Wärmetönung in die Klasse der Reaktionen mit zeitabhängiger Reaktionsleistung einzuordnen.

a) Einbasische schwache Säuren, die nach Zugabe der äquivalenten Basenmenge vollständig neutralisiert sind, liefern ΔT -t-Diagramme vom Typ der Abb. 1 mit (t_α, T_α) als Titrationsendpunkt. Die in Tab. 2 aufgeführten Titrationen mit eingestellten Reagenzien ergaben Abweichungen von etwa $0,2\%$ in der Endpunktbestimmung.

Die Reaktionsleistung $w_R(t)$ ist mit ΔH_D als molarer Dissoziationsenthalpie anzusetzen als

$$w_R(t) = -\Delta H_N b \frac{dv}{dt} - \Delta H_D a V_0 \frac{d\alpha}{dt}.$$

Zur Auswertung des erhaltenen ΔT -t-Diagramms tritt an Stelle von Gl. (16) der Ausdruck

$$\begin{aligned} & [C(t)(T - \theta) - C_0(T_0 - \theta)] \left[1 + \frac{1}{2} \kappa t \right] \\ &= -\Delta H_N b v't - \left(1 - \frac{1}{2} \kappa t \right) a V_0 \Delta H_D \int_0^t \frac{d\alpha}{dt} e^{\kappa t} dt. \\ & -\Delta H_V b v't + c_B(T_B - \theta) v't + w_0 t - C_0(T_0 - \theta) \kappa t, \end{aligned} \quad (24)$$

¹² Vergleichswert 13,358 cal/mol (für $\text{HCl} + \text{NaOH}, 25^\circ$): K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2365.

wenn für die Exponentialfunktion die quadratische Näherung verwandt wird.

Formale Übereinstimmung mit Gl. (16) wird erhalten, wenn man in Gl. (24)

$$\Delta H_R \cdot b v' t = \Delta H_N b v' t + \left(1 - \frac{1}{2} \alpha t\right) a V_0 \Delta H_D \int_0^t \frac{d\alpha}{dt} e^{\alpha t} dt \quad (25)$$

setzt.

Der Dissoziationsgrad α ist bei bekannter Dissoziationskonstante K der Säure eine bekannte Funktion des pH -Wertes der Lösung

$$\alpha = \frac{K}{K + [H^+]}.$$

$[H^+]$ ist als pH -Wert direkt meßbar oder läßt sich aus gegebenen Größen leicht errechnen, so daß die numerische Auswertung des Integrals in Gl. (25) möglich ist.

Zur Vereinfachung der Auswertung von Gl. (25) kann man näherungsweise

$$\int_0^t \frac{d\alpha}{dt} e^{\alpha t} dt \approx \left(1 + \frac{1}{2} \alpha t\right) \int_0^t \frac{d\alpha}{dt} dt \quad (26)$$

setzen, so daß aus Gl. (25) folgt

$$\Delta H_R = \Delta H_N + (1 - \alpha_0) \Delta H_D, \quad (27)$$

wenn über den Bereich $(0 \dots t_\alpha)$ integriert wird, denn es ist für $t = t_\alpha$: $a V_0 = b v' t_\alpha$ und $\alpha(t_\alpha) = 1$. Die Größe α_0 kennzeichnet den vor Reaktionsbeginn ($t = 0$) in der vorgelegten Lösung dissoziierten Anteil der Säure

$$\alpha_0 = -\frac{K}{2a} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4a}{K}}\right). \quad (28)$$

In Tab. 2 sind Ergebnisse für den diskutierten Reaktionstyp zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Dissoziationsenthalpie wurde ΔH_R aus dem $\Delta T \cdot t$ -Diagramm graphisch ermittelt, ΔH_D gemäß Gl. (28), (27) und (23) daraus errechnet. Die Genauigkeit der Näherung (26) wurde für den Fall der Monochloressigsäure geprüft. Die numerische Auswertung liefert

$$\left(1 - \frac{1}{2} \alpha t_\alpha\right) \int_0^{t_\alpha} \frac{d\alpha}{dt} e^{\alpha t} dt = 0,854.$$

während die dafür gesetzte Näherung $(1 - \alpha_0) = 0,853$ ergibt.

Tabelle 2

Aus gemessenen ΔH_R -Werten bestimmte Dissoziationsenthalpien ΔH_D schwacher Säuren

Titerlösung B: NaOH, 1 n

Säure	ϑ°	$\alpha \cdot 10^2$ mol/l	K^{16}	ΔH_R kcal/mol	ΔH_D [Gl. (27)]	Vergleichs- wert (25°)
$CH_2ClCOOH$	22,3	5,52	$1,38 \cdot 10^{-3}$	— 14,47	— 1,09	— 1,123 ¹³
$CH_3(CH_2)_2COOH$	22,8	4,60	$1,53 \cdot 10^{-5}$	— 14,05	— 0,56	— 0,691 ¹⁴

b) Ein Gemisch zweier einbasischer Säuren mit verschiedenen Dissoziationsenthalpien $\Delta H_D^{(1)}$ und $\Delta H_D^{(2)}$ liefert, wenn diese Größen hinreichend verschieden sind und die Dissoziationskonstanten nicht nahe beieinander liegen, ein Diagramm mit 2 Abschnitten in der Reaktionsperiode (Abb. 2).

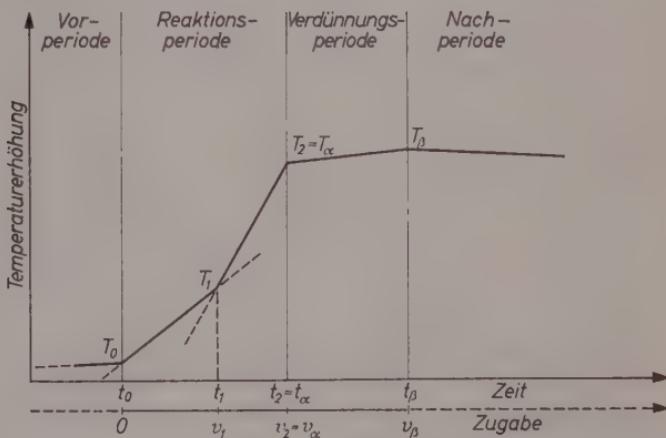


Abb. 2. ΔT -t- und ΔT -v-Diagramm einer Titration mit zwei Abschnitten in der Reaktionsperiode

Es wurden äquimolare Gemische einer starken Säure (HCl) mit einer Reihe von schwachen Säuren mit steigenden Dissoziationsenthalpiebeträgen hergestellt und untersucht, wie groß die Differenz der Reaktionswärmen der gemischten Komponenten sein muß, um den Äquivalenzpunkt der Titration der starken Säure erkennen zu können. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

¹³ D. J. G. IVES and J. H. PRYER, J. chem. Soc. [London] 1955, 2104.

¹⁴ H. S. HARND und R. O. SUTHERLAND, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 2039.

Tabelle 3. Unsicherheit der Endpunktbestimmung bei der Titration von Säuregemischen mit NaOH

Gemisch	in t_1	in $t_2 = t_\alpha$	$\Delta H_R^{(1)} - \Delta H_R^{(2)}$
HCl-CH ₃ COOH	nicht erkennbar	0,2 %	0,1 kcal ¹⁵
HCl-CH ₃ (CH ₂)COOH	$\pm 5\%$	0,2 %	0,7 kcal
HCl-CH ₂ ClCOOH	$\pm 3\%$	0,2 %	1,1 kcal

Tab. 3 zeigt, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ($V_0 = 200 \text{ cm}^3$, $a_1 \approx a_2 \approx 0,05 \text{ mol/l}$, $b = 1,0 \text{ mol/l}$) ein Unterschied $\Delta H_R^{(1)} - \Delta H_R^{(2)}$ der Reaktionswärmen von etwa 0,7 kcal erforderlich

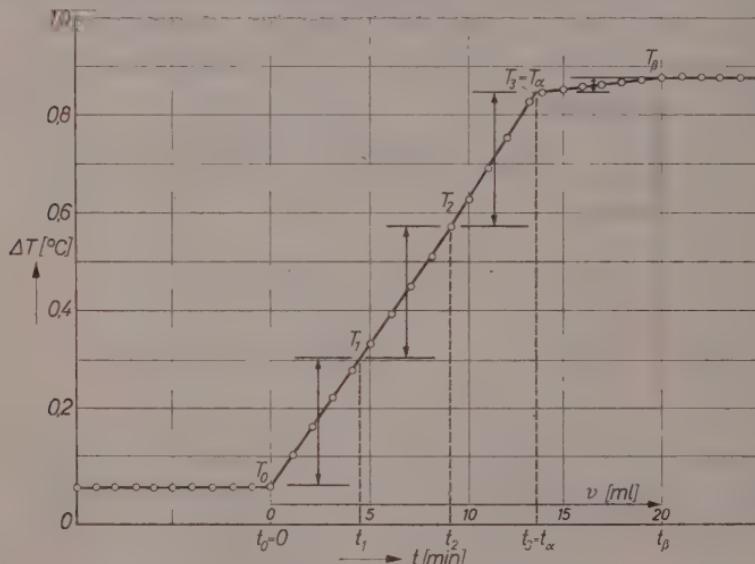


Abb. 3. Thermometrische Titration von Zitronensäure ($V_0 = 200 \text{ cm}^3$) mit NaOH ($b = 0,930 \text{ mol/l}$) bei $= 23,6^\circ\text{C}$

ist, um im ΔT -t-Diagramm den ersten Äquivalenzpunkt (t_1, T_1) mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ abzulesen, bei kleineren Differenzen der Reaktionswärmen verschwindet der Knick schließlich ganz.

Auf Grund dieser Ergebnisse sollten bei der Titration der Zitronensäure mit NaOH (Abb. 3) drei Reaktionsabschnitte erwartet werden. Der Endpunkt ($t_\alpha = t_3$) der vollständigen Neutralisation erscheint, den Monokarbonsäuren vergleichbar, deutlich. Der erste ($t_1 = t_\alpha/3$) sowie

¹⁵ H. D. EVERETT and W. F. K. WYNNE-JONES, Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1380.

der zweite ($t_2 = 2t_\alpha/3$) Äquivalenzpunkt erscheinen wegen der komplexen Dissoziationsverhältnisse der Zitronensäure nicht. So ist unter den gegebenen Bedingungen im Punkte ($t_1 = t_\alpha/3$) 89 % der ersten Stufe dissoziiert, während bereits 13 % der zweiten Stufe vordissoziiert vorliegen.

Zur Diskussion des ΔT - t -Diagramms verschafft man sich zweckmäßig einen Überblick über die Dissoziationsgrade in den einzelnen Äquivalenzpunkten (Tab. 4). Die Zitronensäure AH_3 liefert die Ionen AH_2^- , AH^{2-} und A^{3-} mit den Dissoziationsgraden $\alpha = \alpha(t)$, $\beta = \beta(t)$, $\gamma = \gamma(t)$.

Tabelle 4. Dissoziation der Zitronensäure

t	0	$t_1 = t_\alpha/3$		$t_2 = 2t_\alpha/3$		$t_3 = t_\alpha$				
Ionen Dissoziations- grad	AH_2^-	AH^{2-}	AH_2^-	AH^{2-}	A^{3-}	AH_2^-	AH^{2-}	A^{3-}	A^{3-}	
	α_0	$\beta_0 = 0$	α_1	β_1	$\gamma_1 = 0$	$\alpha_2 = 1$	β_2	γ_2	$\beta_3 = 1$	$\gamma_3 = 1$

Die Größen α_i , β_i , γ_i wurden in der üblichen Weise mit Hilfe der Neutralisationsgleichung der Zitronensäure aus den Konzentrationen a und b und den Dissoziationskonstanten¹⁶

$$K_1 = 7,32 \cdot 10^{-4}, \quad K_2 = 1,72 \cdot 10^{-5}, \quad K_3 = 4,06 \cdot 10^{-7}$$

errechnet.

Für die drei Reaktionsabschnitte $(t_0 \dots t_1)$, $(t_1 \dots t_2)$, $(t_2 \dots t_3)$ wurden die Größen ΔH_R^I , ΔH_R^{II} , ΔH_R^{III} graphisch aus den Punkten (T_0, t_0) , $(T_1, t_1 = t_\alpha/3)$, $(T_2, t_2 = 2t_\alpha/3)$, $(T_3 = T_\alpha, t_3 = t_\alpha)$ des ΔT - t -Diagramms bestimmt. Ihre Bedeutung ergibt sich aus der vorangehenden Diskussion [man vgl. Gl. (27)] als

$$\Delta H_R^I = (\alpha_1 - \alpha_0) \Delta H_D^{(1)} + \beta_1 \Delta H_D^{(2)} + \Delta H_N$$

$$\Delta H_R^{II} = (1 - \alpha_1) \Delta H_D^{(1)} + (\beta_2 - \beta_1) \Delta H_D^{(2)} + \gamma_2 \Delta H_D^{(3)} + \Delta H_N$$

$$\Delta H_R^{III} = (1 - \beta_2) \Delta H_D^{(2)} + (1 - \gamma_2) \Delta H_D^{(3)} + \Delta H_N.$$

¹⁶ Für die Versuchstemperatur errechnet mittels dreigliedriger pK-Gleichung und Zahlenwerten nach R. A. ROBINSON und R. H. STOKES, Electrolyte Solutions, 2nd ed., London 1959.

Die Auflösung dieses Gleichungssystems nach Einsetzen der bekannten Größen $\Delta H_R^{(I)}$, $\Delta H_R^{(II)}$, $\Delta H_R^{(III)}$, α_i , β_i , γ_i liefert (Vergleichswerte¹⁷ [25°] in Klammern): $\Delta H_D^{(1)} = 1,20 \text{ kcal/mol}$ (0,997), $\Delta H_D^{(2)} = 0,70 \text{ kcal/mol}$ (0,583), $\Delta H_D^{(3)} = -0,78 \text{ kcal/mol}$ (-0,803).

c) Ein anderer Fall zeitabhängiger Reaktionsleistung $w_R(t)$, die zu einem gekrümmten Reaktionsabschnitt führt, liegt für die Titration der 3. Stufe der Phosphorsäure (Abb. 4) vor. Die beiden ersten Stufen

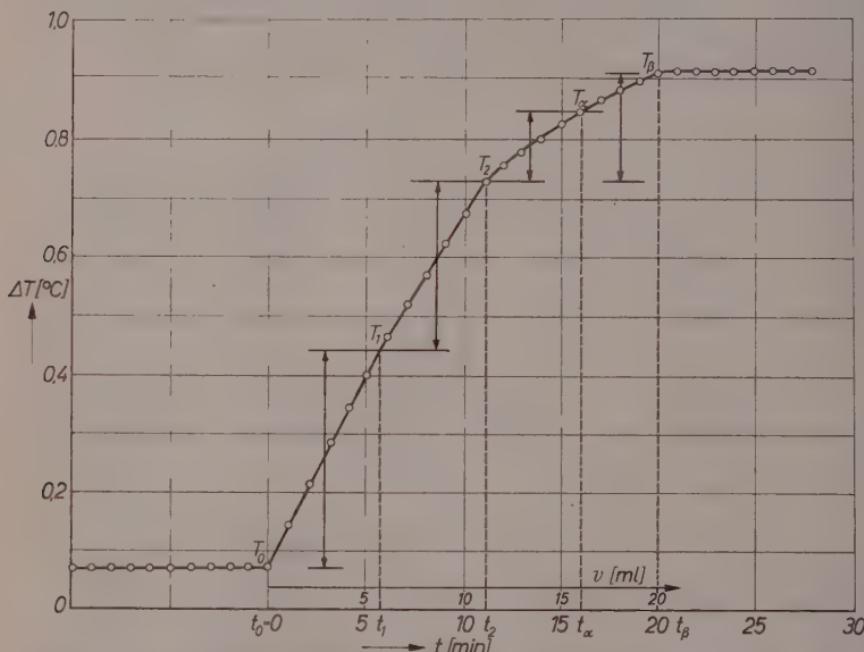


Abb. 4. Thermometrische Titration von Phosphorsäure ($V_0 = 200 \text{ cm}^3$) mit NaOH ($b = 0,930 \text{ mol/l}$) bei 23°C

der Phosphorsäure sind beim Erreichen des 2. Äquivalenzpunktes (t_2) praktisch vollständig dissoziiert, wogegen die Dissoziation der 3. Stufe noch nicht begonnen hat. Der Unterschied der Dissoziationsenthalpien $\Delta H_D^{(2)}$ und $\Delta H_D^{(3)}$ ist groß genug, um den 2. Äquivalenzpunkt (t_2 , T_2) mit einer Genauigkeit von 0,4 % zu bestimmen. Von diesem Punkte aus werden t_1 und t_α festgelegt. Es ist zu beachten, daß ($a = 0,05 \text{ mol/l}$) bei t_α die 3. Stufe nicht vollständig dissoziiert vorliegt, so daß während der „Verdünnungsperiode“ ($t_\alpha \dots t_\beta$) die Reaktion weiterläuft.

¹⁷ R. G. BATES and G. D. PINCHING, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 1274.

Für die Rechnungen wurden folgende Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure^{16,18} eingesetzt ($\vartheta = 23^\circ$):

$$\Delta H_R = 7,25 \cdot 10^{-3}, \quad K_2 = 6,30 \cdot 10^{-8}, \quad K_3 = 1,2 \cdot 10^{-12}.$$

Oberhalb t_2 wird die ΔT -t-Kurve beschrieben mit

$$\Delta H_R b \cdot v' (t - t_2)$$

$$= (\Delta H_N + \Delta H_D) \left(1 - \frac{1}{2} \alpha (t + t_2) \right) a V_0 \int_{t_2}^t \frac{d\gamma}{dt} e^{\kappa t} dt. \quad (29)$$

Für den Bereich $(t_2 \dots t_\alpha)$ folgt mit der bereits eingeführten Näherung (25)

$$\Delta H_R^{III} = \gamma_3 (\Delta H_N + \Delta H_D^{(3)}).$$

Bei Basenzugabe bis zum Punkte (t_β, T_β) über den Punkt (t_α, T_α) hinaus folgt für $(t_2 \dots t_\beta)$

$$\Delta H_R^{IV} = \frac{t_\alpha - t_2}{t_\beta - t_2} \gamma_\beta (\Delta H_N + \Delta H_D^{(3)}).$$

Auch im Falle der Phosphorsäure wurde das Integral $\int_{t_2}^{t_\alpha} \frac{d\gamma}{dt} e^{\kappa t} dt$ numerisch bestimmt. Dieser Wert und das Ergebnis der Näherung (26) stimmen praktisch überein ($0,5\%$ Abweichung).

Die Deutung des Diagramms (Abb. 4) erfolgt auf Grund des Gleichungssystems

$$(\Delta H_R^{I} + \Delta H_V) = \Delta H_V + (1 - \alpha_0) \Delta H_D^{(1)} + \Delta H_N$$

$$(\Delta H_R^{II} + \Delta H_V) = \Delta H_V + \Delta H_D^{(2)} + \Delta H_N$$

$$(\Delta H_R^{III} + \Delta H_V) = \Delta H_V + \gamma_3 (\Delta H_D^{(3)} + \Delta H_N)$$

$$(\Delta H_R^{IV} + \Delta H_V) = \Delta H_V + \frac{t_\alpha - t_2}{t_\beta - t_2} \gamma_\beta (\Delta H_D^{(3)} + \Delta H_N),$$

dessen Auflösung die Werte $\Delta H_D^{(1)} = -1,65 \text{ kcal/mol}$ ($-1,750^{19}$), $\Delta H_D^{(2)} = 0,78 \text{ kcal/mol}$ ($0,820^{15}$), $\Delta H_D^{(3)} = +3,12 \text{ kcal/mol}$ ($3,5 \pm 0,5^{12}$) liefert (Vergleichswerte [25°] in Klammern).

¹⁸ K_3 für die Versuchstemperatur interpoliert aus Werten für 18°C und 25°C nach CH. D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, 33nd ed. (A. DASSLER, Elektrochemie Bd. II, Berlin 1950).

¹⁹ L. F. NIMS, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1110.

Die Dissoziationsenthalpie der dritten Stufe kann nur als annähernd richtig angesehen werden. Ihr Wert hängt im wesentlichen von der Dissoziationskonstante K_3 ab. Für diese sind aber unterschiedliche Literaturangaben^{18,20} zu finden.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen erkennen, daß die theoretische Interpretation der bei der thermometrischen Titration erhaltenen $\Delta T-t$ -Diagramme, auch bei einfacher Versuchsanordnung, über die Endpunktbestimmung hinaus eine Berechnung der kalorischen Daten der Reaktionen mit befriedigender Genauigkeit ermöglicht. Die Kurven können auch in komplizierteren Fällen interpretiert werden, in denen die Reaktionsprodukte beim Äquivalenzpunkt teilweise dissoziiert vorliegen, so daß keine scharfen Knickpunkte auftreten. Damit erweist sich die kalorimetrische Titration als ein wertvolles Hilfsmittel zur raschen Bestimmung kalorischer Größen chemischer Reaktionen.

²⁰ W. FEITKNECHT, Grundriß der Allgemeinen und Physikalischen Chemie, München, 1949; N. F. FEDULOV und W. A. KIREJEV, Physikalische Chemie, Moskau 1954; F. SEEL, Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen, Weinheim 1955.

Zur Messung der freien Bildungsenthalpien fester Phasen im System $PbO-SiO_2$ mit Hilfe galvanischer Festkörperketten

Von

R. BENZ* und H. SCHMALZRIED

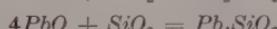
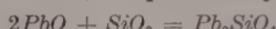
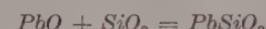
Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 10. Dezember 1960)

Zusammenfassung

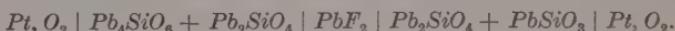
Mit Hilfe galvanischer Festkörperketten wurden im binären System $PbO-SiO_2$ die Änderungen der freien Enthalpie für nachstehende Festkörperreaktionen bestimmt:



Bei Temperaturen von $640^\circ C$ hatten die Ketten in inerter Atmosphäre folgenden Aufbau:



wobei $PbO - SiO_2$ eins der Zweiphasengemische $Pb_4SiO_6 - Pb_2SiO_4$, $Pb_2SiO_4 - PbSiO_3$, $PbSiO_3 - SiO_2$ bedeutet. Ergänzend wurde die Differenz des chemischen Potentials von PbO zwischen den obigen Phasengemischen bei $325^\circ C$ gemessen. Als fester Elektrolyt diente dabei PbF_2 . Die Ketten waren vom Typ:



1. Einleitung

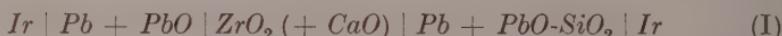
Das quasibinäre Zustandsdiagramm¹ $PbO-SiO_2$ ist gekennzeichnet durch die Verbindungen Pb_4SiO_6 , Pb_2SiO_4 und $PbSiO_3$, deren Schmelzpunkte zwischen $700^\circ C$ und $800^\circ C$ liegen. Die Bildungsenthalpien von

* Los Alamos Scient. Laboratories, Los Alamos, New Mexico, USA.

¹ R. F. GELLER, A. S. CREAMER and E. N. BUNTING, J. Res. nat. Bur. Standards **13** (1934) 237.

Pb_2SiO_4 und $PbSiO_3$ wurden durch Messungen der Lösungswärmen dieser Verbindungen in wäßriger Fluorwasserstoffsäure bestimmt². Freie Mischungsenthalpien für das flüssige System $PbO-SiO_2$ wurden von RICHARDSON und WEBB³ berechnet aus der Sauerstoffkonzentration in flüssigem Blei, das im Gleichgewicht steht mit dem System $PbO-SiO_2$. Wegen der praktischen Wichtigkeit für Bleiglasschmelzen und für die Berechnung von Festkörperreaktionen im System $PbO-SiO_2$ sollen die genannten Arbeiten ergänzt werden durch die Anwendung einer unabhängigen Versuchsmethodik.

Um das chemische Potential μ_{PbO} im System $PbO-SiO_2$ gegenüber dem chemischen Potential μ_{PbO}° von reinem PbO aus EMK-Messungen zu erhalten, benötigt man Ketten, in denen bei Stromfluß PbO aus dem reinen Zustand in eine Phase bzw. ein Phasengemisch des Systems $PbO-SiO_2$ überführt wird. Als geeignet erwies sich die Kette:



in inerter Atmosphäre mit $ZrO_2 (+ CaO)$ als festem Elektrolyten mit praktisch ausschließlicher Sauerstoffionenleitung. Kette (I) ist analog den Ketten für die Messung der freien Bildungsenthalpie von Spinellen aus den Einzeloxiden⁴ aufgebaut.

Ferner kommt die Kette:



mit praktisch ausschließlicher Fluorionenleitung⁵ in Betracht. Kette (II) ist analog zu Ketten, die für Messungen der freien Bildungsenthalpie der festen Phasen im System $CaO-SiO_2$ benutzt wurden⁶. Da PbO in Sauerstoff von Atmosphärendruck unterhalb etwa $500^\circ C$ in Pb_3O_4 übergeht, andererseits diese Temperatur höher liegt als die eutektische Temperatur des Systems $PbO-PbF_2$ ($494^\circ C$)⁷, kann Kette (II) als solche nicht verwendet werden. Man könnte daran denken, die Kette (II) mit Pb_3O_4 statt PbO auf der linken Seite zu

² R. NACKEN, Zement **19** (1930) 847.

³ F. D. RICHARDSON and L. E. WEBB, Trans. Inst. Min. Met. **64** (1955) 529.

⁴ H. SCHMALZRIED, Z. physik. Chem. Neue Folge **25** (1960) 178.

⁵ C. TUBANDT, Handbuch der Experimentalphysik 12, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932.

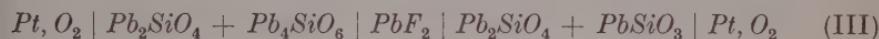
⁶ R. BENZ and C. WAGNER, J. physic. Chem. (im Druck).

⁷ LANDOLT-BÖRNSTEIN II, Teil 3 (1956) 149.

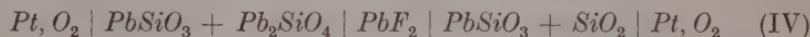
benutzen, und diese Messungen auf Grund der thermodynamischen Daten der bekannten Reaktion⁸



zu ergänzen. Bei den erforderlichen tiefen Temperaturen gehen die Umwandlungen der Oxyde jedoch so langsam vor sich und sind die Endprodukte zum Teil so undefiniert⁹, daß es vorteilhaft erscheint, Kette (II) in ihrer obigen Form nicht anzuwenden. Jedoch kann man die Ketten



und



verwenden, um die Differenz der chemischen Potentiale von PbO in den Zweiphasen-Mischungen beiderseits des festen Elektrolyten bei tieferen Temperaturen (z. B. 325 °C) zu bestimmen und dadurch die bei 640 °C mit Hilfe der Kette (I) erhaltenen Ergebnisse zu ergänzen.

Da in der Kette (I) jeweils ein Mol PbO bei Fluß von 2 Faraday überführt wird, gilt

$$\mu_{PbO} - \mu_{PbO}^\circ = -2 EF, \quad (2)$$

wobei E die Spannung, F die Faradaykonstante und μ_{PbO} das chemische Potential von PbO auf der rechten Seite der Kette (I) ist, insbesondere in einem der Zweiphasengemische $Pb_4SiO_6-Pb_2SiO_4$; $Pb_2SiO_4-PbSiO_3$; $PbSiO_3-SiO_2$.

Die Beziehung (2) gilt nur, solange die Elektrolyten keine elektronische Leitfähigkeit zeigen, was im untersuchten Temperaturbereich zutreffen wird^{5,10}, ferner dürfen keine Mischpotentiale auftreten. Aus den gemessenen Größen $\mu_{PbO} - \mu_{PbO}^\circ$ können alsdann mit Hilfe der GIBBS-DUHEMSchen Beziehung die Werte $\mu_{SiO_2} - \mu_{SiO_2}^\circ$ für die Zweiphasengemische berechnet werden.

2. Experimentelles

PbO (p. A. Merck) und SiO_2 (p. A. Kahlbaum) wurden gründlich gemischt und im Pt -Tiegel zu den verschiedenen stöchiometrischen Bleisilikaten zusammengeschmolzen. Die so erhaltenen Substanzen wurden

⁸ Bulletin 542, Bureau of Mines, p. 27 (1954).

⁹ E. EBERIUS, Diss. Leipzig 1931.

¹⁰ K. KIUKKOLA and C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 379.

fein gemörser, zu Tabletten gepreßt und anschließend 2 bis 3 Tage bei etwa 660°C erhitzt. Röntgenaufnahmen zeigten, daß gutkristallisierte Bleisilikate vorlagen. PbF_2 (Riedel de Haen, für optische Zwecke) wurde erschmolzen und in Zylinderform (4 mm Ø, 10 mm Länge) gegossen. $\text{ZrO}_2 (+ \text{CaO})$ wurde nach einer früher beschriebenen Methode hergestellt¹⁰.

Abb. 1 zeigt den Aufbau der Kette (I). $\text{ZrO}_2 (+ \text{CaO})$ wurde zu 6 mm hohen Zylindern gesintert, die einen Durchmesser von 5 mm besaßen und mit zwei Löchern von etwas über 1 mm Durchmesser versehen waren. In diesen Löchern befanden sich die Phasengemische und

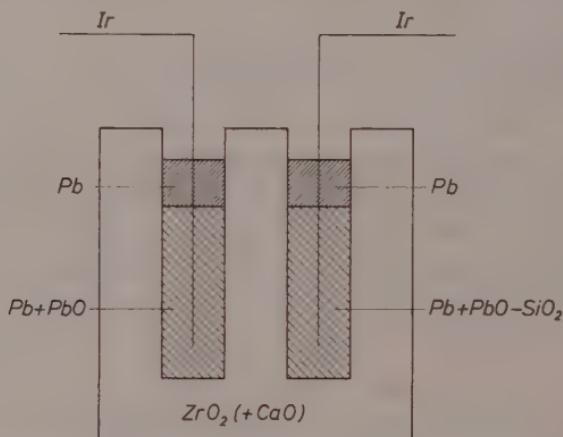


Abb. 1. Aufbau der Festkörperkette: $\text{Ir} | \text{Pb} + \text{PbO} | \text{ZrO}_2 (+ \text{CaO}) | \text{Pb} + \text{PbO} - \text{SiO}_2 | \text{Ir}$

kleine Iridiumstäbe als Elektroden. Nach oben waren die Phasengemische durch einen Tropfen Blei abgeschlossen. Die Arbeitstemperatur betrug 640°C . Als inerte Atmosphäre diente N_2 -Gas, das sorgfältig über aktivem Kupfer von O_2 und in Kühlfallen von H_2O -Dampf befreit wurde.

Die verschiedenen Phasen und Phasengemische der Ketten (III) und (IV) wurden als Tabletten zwischen Platinelektroden in einer schon mehrfach verwendeten Halterung⁴ zusammengepreßt und in gereinigtem Sauerstoff von 1 atm erhitzt.

Die Temperaturen lagen bei 325°C . Dabei wurden den Tabletten der Silikatgemische etwa 10% PbF_2 zur Erniedrigung des inneren Widerstandes der Kette zugesetzt.

3. Ergebnisse und Diskussionen

In Tab. 1 sind die Werte $\mu_{PbO} - \mu_{PbO}^\circ = F_1^M$ und $\mu_{SiO_2} - \mu_{SiO_2}^\circ = F_2^M$ auf Grund der Messungen an der Kette (I) verzeichnet. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte aus der Arbeit von RICHARDSON und WEBB¹¹ gegenübergestellt. Die EMK-Werte der Kette (I) sind reproduzierbar und können über Tage konstant gehalten werden. Die Temperaturabhängigkeit kann wegen des Schmelzens der Phasengemische und dem zunehmenden Widerstand von $ZrO_2 (+ Ca)$ nicht gemessen werden. Wie man aus Tab. 1 erkennt, stimmen die so erhaltenen Werte F_1^M , F_2^M und F^M gut mit den Werten überein, die RICHARDSON und WEBB¹¹ aus Messungen bei höheren Temperaturen für 718 °C extrapoliert haben.

Tabelle 1. Die freien Mischungsenthalpien im System $PbO - SiO_2$

x_{PbO}	Kette (I) (640 °C)			RICHARDSON und WEBB (718 °C)		
	$-F_1^M$	$-F_2^M$	$-F^M$	$-F_1^M$	$-F_2^M$	$-F^M$
0,80	0,4	8,2	1,7	0,80	10,3	2,1
0,67	2,4	6,4	2,5	3,0	7,3	3,0
0,50	5,2	2,9	2,6	5,9	2,9	3,0

Eine nachträgliche mikroskopische Untersuchung des festen Elektrolyten $ZrO_2 (+ CaO)$ ergab, daß weder PbO noch die Phasengemische mit ZrO_2 während der Dauer der Versuche reagiert hatten. Bezeichnet man mit μ'_{PbO} das chemische Potential von PbO auf der rechten Seite und mit μ''_{PbO} auf der linken Seite der Ketten (III) bzw. (IV), so ergibt sich bei 325 °C in einer Atmosphäre von getrocknetem Sauerstoff für Kette (III):

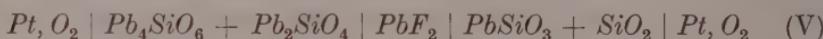
$$\mu'_{PbO} - \mu''_{PbO} = -2,3 \text{ kcal.}$$

Dieser Wert ist zu vergleichen mit dem Wert von -2,0 kcal, gemessen bei 640 °C an der Kette (I) und dem Wert von -2,2 kcal bei 718 °C nach RICHARDSON und WEBB. Die Übereinstimmung ist demnach sehr gut. Dagegen erhält man mit Hilfe der Kette (IV) Potentialdifferenzen von etwa -1 kcal. Kette (I) und die Extrapolation nach RICHARDSON

¹¹ C. WAGNER, Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press, Cambridge, Mass., 1952.

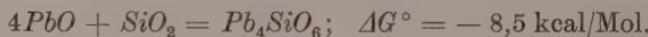
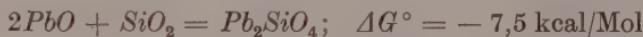
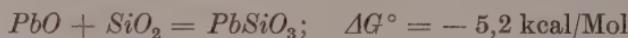
und WEBB ergeben jedoch für diese Potentialdifferenz übereinstimmend einen Wert von $-2,9$ kcal. Ob diese Diskrepanz auf die verschiedenen Temperaturbereiche der Messungen oder auf sonstige Einflüsse zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden.

Eine Kontrollmessung mit Hilfe der Kette:



ergab eine Potentialdifferenz von $-3,1$ kcal und stimmt erwartungsgemäß gut überein mit der Summe der Potentialdifferenzen von Kette (III) und (IV).

Zum Schluß seien aus den Meßwerten der Kette (I) bei $640^\circ C$ die Standardwerte der Änderung der freien Reaktionsenthalpie für die Bildung der Bleisilikate aus den Oxyden im festen Zustand angegeben:



Herrn Professor Dr. C. WAGNER danken wir sehr für viele Anregungen und Diskussionen.

Zur quantenmechanischen Behandlung unelastischer H_2 -H-Stöße¹

Von

SIEGFRIED GROSSMANN

Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. November 1960)

Zusammenfassung

In einem bereits diskutierten Potentialmodell³ wird der H_2 -H-Stoß in der distorted waves Näherung behandelt. Zu Beginn erfolgt eine Begründung der Randbedingungen aus der zeitabhängigen Streutheorie. Geltungsbereich und Güte verschiedener Näherungsmethoden für die Partialwellengleichung bzw. die Wechselwirkungsintegrale werden untersucht und mit einem halbklassischen Verfahren verglichen. Es zeigt sich, daß diese in I durchgeföhrte einfache Näherungsmethode recht brauchbare Ergebnisse liefert.

1. Zur Frage der Randbedingungen in der Mehrkanal-Streutheorie

In I ist der H_2 -H-Stoß in einem Potential behandelt worden, welches qualitativ eine Lockerung der Bindungskraft des Moleküls durch Annäherung des stoßenden H-Atoms beschreibt. Die klassisch ermittelte Relativbewegung führte zu einem zeitabhängigen innermolekularen Potential, in dem Übergänge erfolgten. Nunmehr soll auch die Relativbewegung quantenmechanisch behandelt werden. Dann ist nach Abseparieren der Schwerpunktsbewegung die SCHRÖDINGER-Gleichung zu lösen

$$\left(\frac{1}{z_{\mu_{rel}}} p^2 + \frac{1}{z_{\mu}} q^2 + V(r, s) - E_s \right) \varphi(r, \hat{s}) = 0 \quad (1)$$

¹ Auszug aus der Dissertation des Verfassers².

² S. GROSSMANN, Schwingungsanregung und Dissoziation von H_2 -Molekülen durch Stoß mit H-Atomen, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1960.

³ S. GROSSMANN, Wechselwirkung und unelastische Stöße zwischen H_2 -Molekülen und H-Atomen. Z. physik. Chem. Neue Folge **28** (1960) 344. Diese Arbeit wird im folgenden mit I abgekürzt.

mit $\mathfrak{s}, \mathfrak{q}$ bzw. $\mathfrak{r}, \mathfrak{p}$ den kanonisch konjugierten Koordinaten des H_2 -Moleküls bzw. des Systems $H_2\text{-}H$. E_s ist die Energie im Schwerpunktsystem, d. h. Molekülenergie + relative Stoßenergie.

$$V(r, s) = -V_0(1 - a e^{-br}) K(s) \quad (2)$$

$$\text{mit } K(s) = \begin{cases} 1 & s < R \\ 0 & s > R \end{cases} \text{ sowie } ^4 V_0 = 4,8 \text{ eV}, R = 2,6, a = 6,3, b = 1,3. \quad (3)$$

$\varphi(\mathfrak{r}, \mathfrak{s})$ beschreibt den einfachsten Fall eines Mehrkanal-Streuproblems. Während im Eingangskanal ein Molekül und ein Atom vorhanden sind, kann im Ausgangskanal entweder wiederum diese Situation vorliegen oder aber drei Wasserstoffatome fliegen auseinander. Anschaulich erwartet man also als Verhalten der Wellenfunktion für große r eine einlaufende ebene Welle und auslaufende Kugelwellen, jedoch für große s allein auslaufende Kugelwellen. Diese Randbedingungen geben auch bereits MOTT, MASSEY u. a. aus physikalischer Evidenz an. Eine Begründung der Randbedingungen sowohl im Einkanal- als auch im Mehrkanalfall kann nur durch die zeitabhängige Streutheorie erfolgen. Dies ist im Prinzip durch den Formalismus von LIPPMANN und SCHWINGER^{5,6,7} geschehen. Man rechtfertigt leicht die übliche Asymptotenbedingung in der Einkanal-Streutheorie (siehe z. B.⁸). Für den Mehrkanalfall ist die Diskussion der LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung nicht so einfach, so daß bisher das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion als eine evidente Verallgemeinerung des Einkanalfallen in der oben angegebenen Weise verwendet wurde⁸, ohne es streng aus den Eigenschaften des HAMILTON-Operators zu begründen. Erst kürzlich sind in dem formal gleichen Fall der Streuung von Elektronen an H -Atomen durch CASTILLEJO, PERCIVAL und SEATON⁹ analoge Ergebnisse wie in² abgeleitet worden.

Hier soll deshalb nur die Grundidee skizziert werden, wie man die Form der Randbedingungen aus der quantenmechanischen zeitabhän-

⁴ Alle Angaben in atomaren Einheiten, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

⁵ LIPPMANN and SCHWINGER, Physic. Rev. **79** (1950) 469.

⁶ W. BRENIK und R. HAAG, Fortschr. Physik. **7** (1959) 183. Hier zahlreiche weitere Literaturangaben.

⁷ E. GERJOUY, Physic. Rev. **109** (1958) 1806.

⁸ Z. B. H. S. W. MASSEY, Handbuch d. Phys. **36** (1956).

⁹ L. CASTILLEJO, J. C. PERCIVAL and M. J. SEATON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **254** (1960) 259.

gigen Streutheorie ableiten kann. Es gilt $\varphi(\mathbf{r}, \mathfrak{s}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varphi_\varepsilon(\mathbf{r}, \mathfrak{s})$, wobei φ_ε eindeutig (!) zu bestimmen ist aus

$$\varphi_\varepsilon(\mathbf{r}, \mathfrak{s}) = \frac{-i\varepsilon}{H - E_s - i\varepsilon} \Phi. \quad (4)$$

Φ ist der „Anfangszustand“ des Streuproblems, also bei Unterdrückung der Problematik der Adiabatenhypothese im Mehrkanalfall

$$\Phi = \psi_{E_0, l_0, m_0}(\mathfrak{s}) \cdot e^{ip_0 \cdot \tau}. \quad (5)$$

Statt nun die Asymptotenbedingungen aus der Integraldarstellung (4) abzuleiten, diskutiert man besser die äquivalente Differentialgleichung für große Werte der Argumente

$$(H - E_s - i\varepsilon) \varphi_\varepsilon = -i\varepsilon \Phi. \quad (6)$$

Die Anfangsbedingung Φ erscheint als Inhomogenität und bestimmt φ_ε völlig. Nach dem ε -lim ist der Einfluß von Φ auf φ nur noch durch die Festlegung des asymptotischen Verhaltens gegeben. Praktisch erkennt man das asymptotische Verhalten z.B. hinsichtlich $r \rightarrow \infty$ durch Entwickeln von φ nach einem vollständigen System von Eigenfunktionen $\psi_\lambda(\mathfrak{s})$ des Moleküls. Analog führt eine Entwicklung nach ebenen Wellen zu Randbedingungen hinsichtlich $s \rightarrow \infty$. Die entstehenden Differentialgleichungssysteme entkoppeln für große Werte der Argumente, die inhomogene Lösung läßt sich angeben und der ε -lim vollziehen. Die explizite Durchführung² führt auf die oben angegebenen physikalisch evidenten⁸ Randbedingungen.

Es sei bemerkt, daß Φ auf einige Arten abgeändert werden kann und trotzdem noch dasselbe Streuproblem beschreibt. Wie gesagt, kommt es nämlich nur auf das asymptotische Verhalten von Φ an, so daß eine Änderung der Wellenfunktion des gebundenen Zustandes oder eine Änderung der Wellenfunktion der Relativbewegung für kleine r die Streuwellenfunktion nicht beeinflussen. Diese „Unempfindlichkeiten der S-Matrix“¹⁰ sind auch in der Feldtheorie bekannt¹¹. Bei stationärer Rechnung des Streuproblems sind also *keine* Unbestimmtheiten mehr möglich; die Randbedingung umfaßt genau diejenigen Angaben über den Anfangszustand, die zur Festlegung des Streusystems unbedingt notwendig sind.

¹⁰ Z. B. R. HAAG, Oberwolfach Tagung, Herbst 1959, Blaudruck.

¹¹ H. ECKSTEIN and K. TANAKA, Physic. Rev. **104** (1956) 259.

2. Distorted-waves-Näherung für die Anregung diskreter Molekülzustände

Wie die Untersuchung der Übergangsmatrix $V_{EE'}$ in I ergab, erfolgt der größte Teil der Streuung elastisch. Das legt die Entwicklung

$$\varphi(r, \hat{s}) = \sum_E S \psi_E(\hat{s}) f_E(r) \quad (7)$$

nahe, denn $f_{E_0}(r)$ ist in seiner Größe deutlich gegenüber den anderen Entwicklungskoeffizienten ausgezeichnet. ψ_E sind die (prinzipiell, aber in diesem besonderen Fall auch aus I bekannten) Molekül-Eigenfunktionen. E ist über die Energien des diskreten Molekülspektrums zu summieren und über das Kontinuum zu integrieren. Es werden nur Drehimpulse $l = m = 0$ betrachtet, weil V hinsichtlich l diagonal ist. Die f_E sind dann aus der „SCHRÖDINGER-Gleichung“ zu berechnen

$$(\nabla_r^2 + p_E^2) f_E(r) + 2\mu_{rel} e^{-br} \sum_{E'} S V_{EE'} f_{E'}(r) = 0 \quad (8)$$

mit der Asymptotenbedingung

$$f_E(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} \delta_{EE_0} e^{ip_0 r} + \tau_E(\hat{r}, \hat{p}_0) \frac{e^{ip_E r}}{r}. \quad (9)$$

Die „Kanalenergien“ $p_E^2 \geqslant 0$ sind nach

$$\frac{1}{2\mu_{rel}} p_E^2 = E_s - E \quad (10)$$

durch das H_2 -Spektrum festgelegt und haben demnach dieselbe Struktur.

Wegen der Eigenschaften von $V_{E_0 E_\lambda}$ erscheint für die diskreten Terme E_ϱ die distorted-waves-Näherung gerechtfertigt, wenn der zugehörige Molekülzustand nicht gerade an der Kontinuumsgrenze liegt. Entwickelt man die Relativwellenfunktionen nach Kugelfunktionen, was durch die Radialsymmetrie des Potentials nahegelegt wird,

$$f_{E_\varrho}(r) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{r} \varphi_{\varrho, L}(r) i^L (2L+1) p_{E_\varrho}^{-1} P_L(\zeta), \quad (11)$$

dann lautet der Wirkungsquerschnitt^{8,2}

$$\sigma_{E_\varrho E_0} = 16\pi \mu_{rel}^2 |V_{E_\varrho E_0}|^2 \frac{1}{p_0^2} \frac{1}{p_0 p_\varrho} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) |R_{E_\varrho E_0, L}|^2 \equiv \sum_L Q_{\varrho \varrho_0, L}. \quad (12)$$

Man muß für die L -Wellenwirkungsquerschnitte das Wechselwirkungsintegral

$$R_{E_\varrho E_0, L} = \int_0^\infty \varphi_{\varrho, L}(r) e^{-br} \varphi_{\varrho_0, L}(r) dr \quad (13)$$

berechnen, wozu man als Radialwellenfunktionen die Streulösungen

$$\varphi_{\ell,L} \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} e^{i\eta_{\ell,L}} \sin \left(p_{\ell} r - \frac{\pi}{2} L + \eta_{\ell,L} \right), \quad \varphi_{\ell,L}(0) = 0 \quad (14)$$

von

$$\varphi_{\ell,L}'' + \left(p_{\ell}^2 - \frac{L(L+1)}{r^2} - 2\mu_{rel} \tilde{\alpha} V_0 e^{-br} \right) \varphi_{\ell,L} = 0 \quad (15)$$

braucht. Wir haben von I (31) und der Tatsache Gebrauch gemacht, daß $V_{E_{\ell}, E_{\ell}}$ im diskreten Molekülspektrum praktisch konstant ist, mit einem um etwa 3 % kleineren α , d.h. $\tilde{\alpha} = 6,1$.

Die Schwierigkeit bei der Berechnung von σ im Rahmen der d.w.-Näherung liegt darin, daß für $L \neq 0$ (15) nicht durch bekannte Funktionen zu lösen ist. Eine einfache Überlegung zeigt aber, daß man sowohl für kleinere Energien — wo die Stärke des abstoßenden Potentials die Wellenfunktion weit nach außen drängt — als auch für größere Energien — wo auch noch die hohen Drehimpulse in den Bereich der Wechselwirkung gelangen — viele Drehimpulse zu berücksichtigen hat. Deshalb muß man für alle Energien damit rechnen, daß für $L \lesssim 50$ die Wellenfunktion wesentlich von der freien abweicht und ebenso viele Partialwellen zum Wirkungsquerschnitt beitragen. Bei sehr großen L kommt die Wellenfunktion nicht in den Bereich des Wechselwirkungspotentials, so daß $R_{\ell, E_{\ell}, L} \xrightarrow[L \rightarrow \infty]{} 0$. Wegen des Faktors $(2L+1)$ tragen die Q_L für $L \sim 10$ bis 20 am stärksten zum Wirkungsquerschnitt bei (siehe z.B. Abb. 2 in Abschnitt 3). Dies deckt sich mit Ergebnissen von BAUER, SALKOFF¹² oder TAKAYANAGI¹³.

3. Näherungsverfahren für die Partialwellengleichungen

Wenn man das Potential $V(r, s)$ besser kennen würde, wäre die numerische (maschinelle) Lösung und Berechnung von (15), (13), (12) am zweckmäßigsten. Für einen Überblick genügen aber Näherungsmethoden.

a) Das Verfahren von BAUER, aus der s -Wellengleichung einen Korrekturfaktor zwischen BORNscher und d.w.-Näherung zu bestimmen, ist bereits von TAKAYANAGI kritisiert worden.

b) Nach der Methode der modified wave numbers ersetzt man die Zentrifugalenergie durch einen konstanten Wert, den sie in der Nähe des „wichtigsten“ Punktes R der Bewegung hat. Mit der Ersatzenergie

$$p_{\ell,L}^2 \equiv p_{\ell}^2 - \frac{L(L+1)}{R^2} \quad (16)$$

¹² E. BAUER and H. SALKOFF, J. chem. Physics **30** (1959) 1614.

¹³ K. TAKAYANAGI, J. Physic. Soc. Japan **14** (1959) 75.

ist dann nur ein s -Wellenproblem zu lösen. Im vorliegenden Fall eines exponentiellen Potentials sind die Lösungen BESSEL-Funktionen vom rein imaginären Index $i n_{eL}$ und rein imaginärem Argument $i \xi$:

$$n_{eL} = \frac{2}{b} p_{eL}, \quad \xi = \frac{2}{b} \sqrt{2\mu_{rel} \tilde{a} V_0} e^{-\frac{b}{2}r}. \quad (17)$$

Die physikalische Bedeutung der Annahme ist: Die Zentrifugalenergie ändert sich in der Umgebung des für die Wechselwirkung „wichtigsten“ Punktes langsam gegenüber dem Potential. Dies ist für genügend große

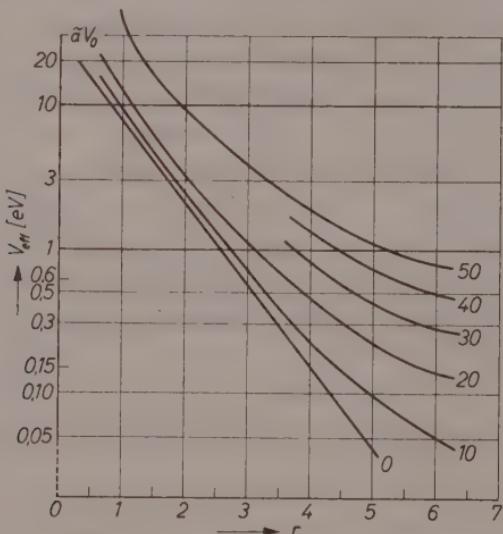


Abb. 1. Das effektive L -Wellenpotential $V_{eff} = \frac{L(L+1)}{r^2} + \tilde{a} V_0 e^{-br}$. Die Abweichungen von der Geraden spiegeln den Einfluß der r -Abhängigkeit der Zentrifugalenergie wider

L sicher nicht mehr erfüllt. Für zu kleine Abstände, d.h. zu große Energien, gilt es ebenfalls nicht. Aber auch für kleine Energien ist diese Annahme verletzt, weil dann der Zentrifugalterm stets maßgebend für den Umkehrpunkt der Bewegung bleibt. Einen Überblick verschafft die Abb. 1. Diese Näherungsmethode unterliegt also einer ganzen Reihe von Beschränkungen.

Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens ergibt sich als nächste Schwierigkeit die Auswertung des Wechselwirkungsintegrals. Die Erfüllung der Randbedingung bei $r = 0$ erfordert nicht nur die Kenntnis der BESSEL-Funktionen für endliches ξ zu allen Indizes

$n_{\varrho L} \in \left(0, \frac{2}{b} p_{\varrho}\right)$, sondern formt (13) in ein *endliches* Integral vom Typ $J_a(\xi) J_b(\xi) \xi^c$ um. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn die Wellenfunktion $\varphi(r=0)$ bereits so klein ist, daß eine Ausdehnung auf den Bereich $(-\infty, 0)$ nur einen kleinen Fehler bedeutet. Die Randbedingung $\varphi(-\infty) = 0$ ist leichter zu erfüllen. Es ist anschaulich klar, daß diese Vereinfachung um so besser erfüllt ist, je kleiner die Energie ist, denn um so weniger vermag die Wellenfunktion in das Gebiet des abstoßenden Potentials einzudringen. TAKAYANAGI¹³ konnte am Beispiel $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ zeigen, daß im Anwendungsbereich der vereinfachten m.w.n.-Methode die Ergebnisse im wesentlichen mit den exakten¹² (numerisch ermittelten) übereinstimmen. Da die Potentialstärke dort 380 eV ist und die obere Grenze der Übereinstimmung etwa $E_{Sto\beta} \lesssim 4$ eV, könnte man bei unserem kleineren, aber länger reichenden Potential eine Gültigkeit der vereinfachenden Annahme nur bis 0,5 oder höchstens 1 eV vermuten. Eine korrekte Untersuchung² bestätigt diese Vermutung.

Damit unterliegt das Verfahren der m.w.n., besonders in ihrer vereinfachten Form, so vielen Einschränkungen, daß man mit ihr weder die Energieabhängigkeit über einen größeren Bereich noch starke Schwingungsanregungen oder Dissoziationen wegen der notwendig großen Stoßenergien berechnen kann. Um einen Vergleich zu den in I angegebenen quasi-klassischen Werten für den Wirkungsquerschnitt durchzuführen, eignet sich $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ bei einer Stoßenergie von 0,5 eV und einer Energieübertragung $\Delta E_{01} = 0,193$ eV (wie beim O_2 -Molekül oder zum dritten Kastenterm). Dieser Prozeß liegt in dem schmalen Anwendungsbereich der Näherungsmethode und sollte daher die exakten Werte vertreten können. Als Ergebnis der in² durchgeföhrten Rechnung erhält man Abb. 2 für die Partialwellenwirkungsquerschnitte bzw.

$$\sigma_{0 \rightarrow 1} = 0,52 \cdot 10^{-5}. \quad (18)$$

Wir wollen anmerken, daß durch die Unsicherheit bei der Festlegung des „wichtigsten“ Punktes der Bewegung bzw. bei der Berücksichtigung des Zentrifugalgliedes beim Anstieg des effektiven Potentials im wichtigen Bereich (18) selbst im Rahmen dieser Näherung unsicher ist.

c) Als weitere Möglichkeit zur näherungsweisen Lösung der Partialwellengleichungen bietet sich ein Verfahren an, was das quantenmechanische Analogon zu der in I ermittelten klassischen Näherung darstellt. Man wird hierauf auch durch die Vermutung geföhrt, daß die *WBK*-Approximation verwendbar ist. Wir entwickeln das effektive

L-Wellenpotential in der Umgebung des Umkehrpunktes der Bewegung, quantenmechanisch also um den ersten Wendepunkt der Wellenfunktion nach Potenzen des Abstandes hiervon und brechen nach dem linearen Glied ab. Das ergibt klassisch eine konstante Kraft zwischen Molekül und Atom und eine Zeit-Abstandsparabel für die Bahnbewegung [I (11)]. Quantenmechanisch führt man alle *L*- auf eine *s*-Wellengleichung zurück. Dieses Näherungsverfahren ist geeignet, genau die Fehler aufzuzeigen, die durch die Vernachlässigung der

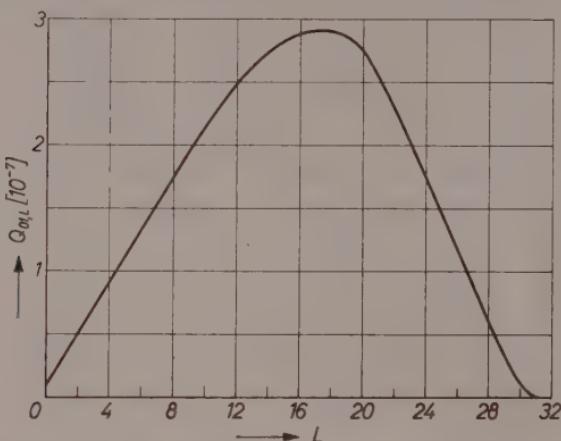


Abb. 2. *L*-Wellen-Wirkungsquerschnitte nach der Methode der modified wave numbers. $E_{Sto\beta} = 0,5 \text{ eV}$

Quantentheorie bei der Behandlung der Relativbewegung bei Molekülstößen entstehen, und zwar unabhängig von den Fehlern, die durch die „konstante Kraft“-Näherung dazukommen.

Wir skizzieren die in ² gegebenen Rechnungen. Die lokale Energie $k^2(r) = p_\varrho^2 - \frac{L(L+1)}{r^2} - 2\mu_{rel}\tilde{\alpha}V_0e^{-br}$ ersetzen wir durch

$$k^2(r) \approx \left(2\frac{L(L+1)}{r_0^3} + 2b\mu_{rel}\tilde{\alpha}V_0e^{-br_0} \right) (r - r_0) \equiv c_{\varrho L}^2 \cdot (r - r_0) \quad (19)$$

$$k^2(r_0) = 0 \quad \text{bestimmt} \quad | \quad r_0(\varrho, L). \quad (20)$$

Mit $\xi = r - r_0(\varrho, L)$ heißen die Wellenfunktionen $\sqrt{|\xi|}Z_{\pm 1/2}\left(\frac{2}{3}c_{\varrho L}\xi^{3/2}\right)$. In dem großen uns interessierenden Energiebereich bis mindestens 20 eV erweist sich für alle *L* die Randbedingung an der Stelle $r = 0$ ersetzbar durch die entsprechende an der Stelle $r = -\infty$. Abweichungen sind nur bei Reaktionen kurz über der Schwelle der Dissoziation zu erwarten, wenn der kleine Energiebereich kurz über $E_{\text{Mol}} = 0$ allein

den Dissoziationswirkungsquerschnitt bestimmt. Wie beim Verfahren der m.w.n. fordert man also das Verschwinden der Wellenfunktion erst für $r \rightarrow \infty$ statt für 0. (Daß man dieses in einem so großen Energiebereich tun darf, liegt am niedrigen Index $1/3$ der Zylinderfunktionen im Gegensatz zum vorigen Verfahren.) Die Wellenfunktion ist nunmehr geschlossen darstellbar durch die AIRY-Funktion $\Phi(x)$:

$$\varphi_{\ell L}(r) = C_{\ell L} \frac{3}{\sqrt{\pi}} c_{\ell L}^{-1/4} \Phi(-c_{\ell L}^{1/4} \xi). \quad (21)$$

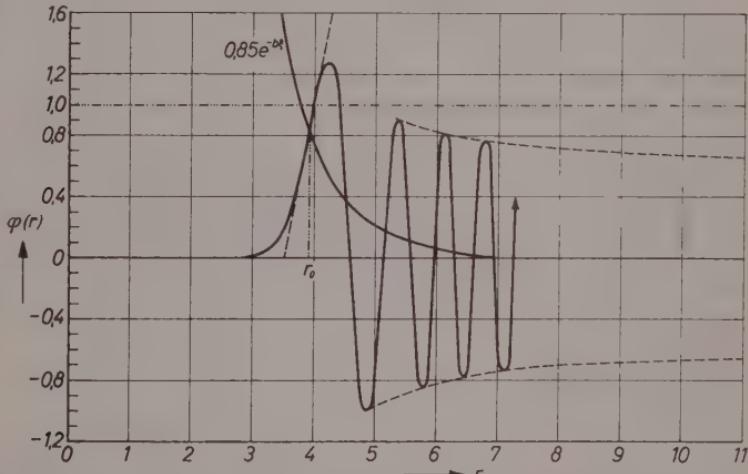


Abb. 3. Die Radialwellenfunktion für $L = 20$ und $E_{Stoer} = 0,5$ eV (Normierung: $\xi_0 = 1$). Zum Vergleich ist das Wechselwirkungspotential mit geeignetem Skalenfaktor ebenfalls eingetragen worden

Um mit der Methode der m.w.n. vergleichen zu können, betrachten wir näher den Fall $E_{Stoer} = 0,5$ eV und z.B. $L = 20$. Mit der Konstanten $C \equiv \frac{\sqrt{\pi} c}{3} \xi_0^{1/4}$ ist der Verlauf der Wellenfunktion in Abb. 3 dargestellt worden. Wir diskutieren:

i) Die Reichweite der Wellenfunktion in den Bereich negativer Energie hinein (\approx Nullstelle der Wendetangente) ist

$$\xi_r = 1,38 c_{\ell L}^{-1/4}. \quad (22)$$

Die reale Wellenfunktion hat eine kleinere Reichweite, weil das Potential stärker ansteigt als das lineare Ersatzpotential.

ii) Bereits nach etwa einer Wellenlänge erreicht die Funktion ihr asymptotisches Verhalten. Wegen der konstanten Kraft oszilliert sie dann immer schneller mit abnehmender Amplitude. Wegen beider

Eigenschaften kann man aus diesen Lösungen weder Streuphasen noch die Normierung bestimmen, denn wegen des im Unendlichen falschen Potentials zeigt $\varphi(r)$ ein falsches asymptotisches Verhalten.

iii) Während man die Streuphasen zur Berechnung der unelastischen Wirkungsquerschnitte nicht braucht, muß man die Normierung ξ_0 geeignet wählen; d.h. die Stelle, wo das Potential sich praktisch nicht mehr verändert und die Amplitude der Wellenfunktion konstant bleibt. Weil im Beispiel die Frequenz den größtmöglichen Wert p_e bereits bei $\xi \approx 2,8$ erreicht hat, sollte man die asymptotisch richtige Wellenfunktion bei kleineren Werten anschließen, also $\xi_0 \approx 1$.

iii) Da im Wechselwirkungsintegral $R_{ee',L}$ durch die Wechselwirkung $\exp(-br)$ die Wellenfunktion im wesentlichen nur mit zwei Schwingungen eingeht, kann man folgende Schlüsse ziehen: Die Näherung einer „konstanten Kraft“ in der Nähe des richtig gewählten Umkehrpunktes der Bewegung liefert eine befriedigende Wellenfunktion zur Berechnung von σ . Das bestärkt die in der klassischen Rechnung (I) verwendete Vereinfachung quantenmechanisch. Die Anwendung der *WBK*-Näherung ist nutzlos, denn in dem einzigen wichtigen Bereich in der Nähe von r_0 gilt sie ja gerade nicht. Wo sie gilt, besteht keine Wechselwirkung mehr.

v) Um eine Aussage über die Größe des Wirkungsquerschnitts $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ machen zu können, treffen wir noch folgende Vereinfachungen. Das Wechselwirkungsintegral beginnt praktisch erst am Umkehrpunkt der Wellenfunktion mit der kleineren Energie. Im kritischen Bereich ist die Wellenfunktion eine sin-Schwingung mit einer mittleren Frequenz. Die mittlere Amplitude ist 1. Dann folgt

$$\sigma_{0 \rightarrow 1} = 0,5 \cdot 10^{-5}. \quad (23)$$

Weil im wesentlichen

$$Q_{0 \rightarrow 1,L} \sim e^{-2b(r_0(L) - \xi_r(L))} \cdot (2L + 1), \quad (24)$$

tragen die kleineren Drehimpulse stärker zum Wirkungsquerschnitt bei als in der m.w.n. Methode. Es sind aber ebenso viele.

4. Vergleich der Methoden

Wenn man den Einfluß der Stoßenergie auf die Wellenfunktion (21) bedenkt, erkennt man leicht die qualitative Abhängigkeit von $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ von $E_{Sto\beta}$. Mit steigender Energie wird r_0 immer kleiner, d.h. $\sigma_{0 \rightarrow 1}$

wächst an. Wenn $E_{Sto\beta} \approx \bar{a}V_0 \approx 30$ eV, ist sowieso $r_{\min} = 0$ und hierdurch kein Gewinn mehr zu erreichen. Dafür aber oszilliert die Wellenfunktion immer schneller, so daß das Wechselwirkungsintegral wieder allmählich abnimmt. Dieser Bereich wird auch von der BORN-schen Näherung wiedergegeben und bestätigt, was jedoch nur von formalem Nutzen ist, denn bei solch hohen Energien gilt die adiabatische Näherung nicht mehr. Die BORN-sche Näherung heißt

$$\sigma_{E_0 E_\theta}^{(\text{BORN})} = \frac{16 \pi b^2 \mu_{rel}^2 |V_{E_0 E_\theta}|^2}{3 p_0^2 [b^2 + (p_0 - p_\theta)^2]^3}. \quad (25)$$

Praktisch ab $E_{Sto\beta} \approx \bar{a}V_0$ ist

$$\sigma_{E_0 E_\theta}^{(\text{BORN})} \sim 1,5 \sigma_{E_0 E_\theta}^{(\text{quasiklassisch})} \quad (26)$$

mit dem in I (17) angegebenen Wirkungsquerschnitt $\sigma^{(\text{quasiklassisch})}$ bei klassischer Behandlung der Relativbewegung. Während nun aber für kleinere Energien $\sigma^{(\text{quasiklassisch})}$ abnimmt, steigt die BORN-sche Näherung in derselben Weise monoton weiter an. Für den schon recht kleinen Wert $E_{Sto\beta} = 0,5$ eV vergleichen wir

$$\sigma_{0 \rightarrow 1}^{(\text{quasiklassisch})} = 0,45 \cdot 10^{-5} \quad (27\text{a})$$

$$\text{mit } \sigma_{0 \rightarrow 1}^{(\text{m. w. n.})} = 0,52 \cdot 10^{-5} \quad (27\text{b})$$

$$\text{und } \sigma_{0 \rightarrow 1}^{(qua)} = 0,50 \cdot 10^{-5} \quad (27\text{c})$$

Aus den letzten Überlegungen wollen wir den Schluß ziehen: Die Methode der klassischen Bahnberechnung zur Bestimmung des zeit-abhängigen innermolekularen Potentials gibt durchaus befriedigend den Anregungswirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie wieder. Sie scheint einen etwas zu kleinen Wert zu liefern. Dies dürfte seinen Grund darin haben, daß klassisch kein Eindringen des Teilchens in den Bereich negativer Energie stattfinden kann, wodurch die Wechselwirkung kleiner wird. Es ist weiterhin klar, daß diese Methode der d.w.-Näherung entspricht und wesentlich besser ist als die BORN-sche Näherung. Da sie viel weniger Rechenaufwand erfordert als die quantenmechanischen Verfahren, erscheint es sinnvoll, solange die Potentiale selbst nur eine Interpolation der wenigen genauen Daten darstellen, die unelastischen Wirkungsquerschnitte mit dem halbklassischen Verfahren zu untersuchen, wie es in I auch geschehen ist. Wegen einer ausführlichen Diskussion der Ergebnisse verweisen wir deshalb auf I, Abschnitt 5.

5. Die distorted-waves-Näherung im kontinuierlichen Spektrum

In der quantenmechanischen Behandlung haben wir bisher nur diskrete Anregungen des H_2 -Moleküls betrachtet. Für die Dissoziation braucht man die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion zu kontinuierlichen Molekülenenergien. Dann tritt an Stelle des Gliedes $\sim V_{E_0 E_0} f_{E_0}$ für die diskreten Zustände als der die distortion bewirkende Term auf

$$\int V_{EE'} f_{E'}(r) dE' \equiv \tilde{V}_{EE}(r) f_E(r), \quad (28)$$

wobei das Integral über das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffmoleküls zu erstrecken ist und E ebenfalls dem Kontinuum angehört. Wie die Diskussion der Kopplung in I zeigte, ist die Reichweite $\Delta E \approx 0,13 V_0$ nach beiden Seiten von der Energiediagonalen. Innerhalb dieses Bereiches spielen ein bis ungünstigsten Falles zwei virtuelle Zustände die Hauptrolle. Wenn dieser beim Kastenpotential besonders ausgeprägte Zug beim realen Molekül bedeutsam ist, hätte man (siehe oben) die in 0. Näherung bestimmten f_E der virtuellen Zustände in (28) besonders zu berücksichtigen. Sind die virtuellen Zustände nicht wichtig, dann wäre der Mittelwert

$$\tilde{V}_{EE} \approx \int V_{EE'} dE' \quad (29)$$

der Nichtdiagonalelemente maßgebend für die elastische Streuung eines Teilchens am Molekül im kontinuierlichen Zustand E . Mittelt man über die Oszillationen, so folgt

$$\tilde{V}_{EE} = -a V_0 \sqrt{y\left(\frac{E}{v_0}\right)} \approx V_{E_0 E_0}. \quad (30)$$

Die distortion im Kontinuum ist also im Mittel genau so groß wie für die diskreten Terme. Alle besprochenen Formeln können für das Kontinuum übernommen werden. Dessen Struktur kommt im Wirkungsquerschnitt nur noch in der Proportionalität von f_E zu V_{EE} , zum Ausdruck. Genau dies aber ergab auch die klassische Behandlung der Relativbewegung. Diese berücksichtigt ja ihrer Natur nach nicht die Feinheiten der Molekülstruktur bei der Bahnbewegung des stoßenden Atoms.

Ich danke Herrn Professor G. LUDWIG und Herrn Dipl.-Phys. R. WRZESINSKY für kritische Diskussionen.

Thermal Expansion of Ionic Crystals

By

S. K. JOSHI and S. S. MITRA

Physics Department, The University, Allahabad, U. P., India

(Received December 7, 1960)

Summary

Employing a BORN-MAYER type potential, an explicit expression for the coefficient of linear expansion for ionic crystals is derived. The calculated values of the expansion coefficient are found to be in agreement with the experimental values. An inverse power type repulsive potential is shown to give inferior results.

1. Introduction

At low temperatures the constituent ions of an ionic crystal are arranged in a regular pattern and the vibrations about the equilibrium positions are small. With the increase in temperature the amplitudes of vibrations increase, consequently there is slight reduction in the cohesive energy of the lattice and the oscillation frequency of the ion. The lattice energy being exactly known in the case of alkali halide crystals, a direct calculation of their coefficient of thermal expansion is possible.

2. Lattice energy and thermal expansion

Ignoring negligible contributions arising from the VAN DER WAALS forces, the zero point energy and surface effects, the potential energy for an ionic crystal can be expressed as¹:

$$U = N \left[-\frac{A e^{2z^2}}{r} + m b e^{-\sigma(r/r_0)} \right] \quad (1)$$

where N is the number of ion pairs in the crystal, ze the charge on an ion, A is the MADELUNG's constant, r is the nearest neighbour distance,

¹ M. BORN and K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, p. 24. Clarendon Press, Oxford 1954.

r_0 being its equilibrium value, m is the coordination number and b and σ are constants for a particular crystal. The cohesive energy is then given by

$$E_0 = -U_{r_0} = \frac{NAe^2z^2}{r_0} \frac{\sigma - 1}{\sigma}. \quad (2)$$

The coefficient of thermal expansion, α can be written as²:

$$\alpha = -\frac{C_v \gamma}{3 V} \frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V}. \quad (3)$$

where C_v is the specific heat, χ is the compressibility and ν is a lattice frequency. The volume of the crystal, V is given by

$$V = N c r^3$$

where c is a constant depending on the lattice type. Therefore we have

$$\alpha = -\frac{C_v \chi}{9 V} \frac{r_0}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial r} \right)_{r \sim r_0}. \quad (4)$$

As usual the frequency ν can be put in the form:

$$\nu = \frac{1}{2 \pi} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r \sim r_0} / \mu N \right]^{1/2} \quad (5)$$

where μ is the reduced mass of the ions. With the expression for potential energy as given by (1), it follows that

$$\nu = \frac{1}{2 \pi \sqrt{\mu}} \frac{(A e^2 z^2)^{1/2}}{r_0^{3/2}} (\sigma - 2)^{1/2} \quad (6)$$

and

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial r} \right)_{r \sim r_0} = \frac{1}{4 \pi \sqrt{\mu}} \frac{(A e^2 z^2)^{1/2}}{r_0^{5/2}} \frac{6 - \sigma^2}{(\sigma - 2)^{1/2}}. \quad (7)$$

From (1) and (2) we deduce for the compressibility,

$$\chi = \frac{1}{V \left(\frac{d^2 U}{d V^2} \right)} = \frac{9 N c r_0^3 (\sigma - 1)}{E_0 \sigma (\sigma - 2)}. \quad (8)$$

Combining (4), (6), (7) and (8) one gets:

$$\alpha = C_v f(\sigma) / E_0, \quad (9)$$

where

$$f(\sigma) = \frac{(\sigma^2 - 6)(\sigma - 1)}{2 \sigma (\sigma - 2)^2}.$$

² C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, p. 154. John Wiley, New York 1956.

To express α in terms of an experimentally determinable quantity, C_p , the specific heat at constant pressure, the thermodynamic relation:

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 MT/dx \quad (9a)$$

may be used, where d is the density, M is the molecular weight and T is the temperature. Defining a quantity α' by

$$\alpha' = C_p f(\sigma)/E_0, \quad (10)$$

Table 1. Calculated and observed values of the coefficient of linear expansion of ionic crystals. All data refer to about $25^\circ C$

Crystal	E_0^a K · cal/ mole	σ^b	C_p^c Cal./ deg · mole	χ^d $10^{-12}/$ barye	$\alpha' \times 10^6$ per $^\circ C$ (Eqn 10)	$\alpha \times 10^6$ per $^\circ C$ (Eqn 11)	$\alpha \times 10^6^e$ per $^\circ C$ observed
LiF	240.1	8.25	10.04	1.17	29.2	27.9	34.0
$LiCl$	198.1	7.75	12.20	3.41	45.3	42.4	44.0
$LiBr$	189.3	7.88	12.40	4.31	46.4	43.4	50.0
LiJ	181.1	8.02	13.00	6.01	55.4	50.8	59.0
NaF	215.0	8.03	11.00	2.11	36.3	34.3	36.0
$NaCl$	182.8	8.57	11.88	4.26	44.9	41.2	40.0
$NaBr$	173.3	8.95	12.50	5.08	45.9	42.8	43.0
NaJ	166.4	8.90	13.00	7.07	53.3	49.0	48.3
KF	190.4	8.82	11.73	3.30	41.9	38.9	36.7
KCl	164.4	9.71	12.31	5.63	44.2	41.2	38.3
KBr	156.2	9.85	12.82	6.70	54.4	49.2	40.0
KJ	151.5	10.10	13.16	8.54	56.0	50.7	45.0
RbF	181.8	8.85	12.20	4.10	46.5	41.8	
$RbCl$	160.5	9.70	12.30	6.65	51.1	46.5	36.0
$RbBr$	153.3	9.77	12.68	7.94	55.0	49.8	38.0
RbJ	149.0	10.40	12.50	9.57	54.5	49.3	43.0
$CsCl$	155.1	11.17	12.62 ^d	5.95	52.3	47.2	56.0 ^e

^a F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, p. 80. McGraw Hill, New York 1940.

^b M. BORN and K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, p. 26. Clarendon Press, Oxford 1954.

^c U. S. Bur. Stand., Cir. No. 500, Selected values of Chemical and Thermo-dynamical Properties 1952.

^d K. K. KELLY, Bull. U. S. Bur. Min. (1934) 1371.

^e W. A. WEYL, Office of Naval Research, Techn. Rep. Nos. 64, 65 and 66 (1955) from Pennsylvania State Univ.

^f F. A. HUMMEL, J. Amer. Ceram. Soc. 33 (1950) 102.

which will differ only slightly from α , because the difference between the values of C_p and C_v is not large. Thus we may use α' instead of α in (9a) and finally write,

$$\alpha = \alpha' \left[1 - \frac{9 M T}{d \chi C_p} \alpha'^2 \right]. \quad (11)$$

3. Discussion

The calculated values of α from equation (11) along with experimental values are presented in Table 1. Considering the limitations of the theory the agreement is fairly satisfactory.

If as repulsive energy an inverse power term of the form b/r^n is used, one obtains

$$\alpha' = \frac{C_p}{E_0} \frac{n+4}{2n}$$

α can again be calculated from α' by (11). But the values of α based on the inverse power type potential show a poorer agreement with the measured values than those derived from an exponential type repulsive potential.

Alkali halides have a relatively small coefficient of thermal expansion corresponding to strong binding forces. The measured and the calculated values clearly show the progressive increase in the binding force accompanying a decrease in interionic distance.

Acknowledgement

The authors are grateful to Professor K. BANERJEE for his kind interest in the investigation.

Über die energetische Auswertung von Adsorptionsisothermen, angewandt auf die Adsorption von Stickstoff und Argon an Bleiglanz

Von

G. SANDSTEDE*

Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. Dezember 1960)

Zusammenfassung

Für die Berechnung der differentialen und integralen molaren Reaktionsgrößen der Adsorption — der Entropien und freien und gesamten Enthalpien — aus Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen wird ein Weg angegeben, auf dem alle Größen unmittelbar als Funktion der Adsorbatmenge erhalten werden. Die Reaktionsgrößen werden für die Adsorptionssysteme Bleiglanz-Stickstoff und Bleiglanz-Argon aus 77,5 °K- und 90,2 °K-Isothermen berechnet, und ihr Verlauf wird erörtert. Für die differentiale molare Adsorptionsarbeit und die differentiale molare Netto-Adsorptionsentropie ergeben sich Minima in der Nähe der Monoschichtmengen (Adsorbatmenge zur monomolekularen Bedeckung). Die unter Benutzung der experimentellen Sättigungsdampfdrucke dargestellten Argon-Adsorptionsthermen haben einen Schnittpunkt. Dieser wird im Zusammenhang mit dem Aggregatzustand des Adsorbats diskutiert. Ferner werden die aus der BET-Gleichung** berechenbaren Daten der Monoschichtmengen betrachtet.

Unter einer Adsorptionsisotherme wird hier die Kurve verstanden, die durch Auftragen der von einem Adsorbens mit konstanter Oberfläche bei konstanter Temperatur adsorbierten Gasmenge als Funktion des relativen Druckes entsteht; dieser Druck ist durch das Verhältnis des Gleichgewichtsdruckes p über dem Adsorbat zum Sättigungsdampfdruck p_s des Adsorbenden gegeben. Durch die Anwendung der BET-

* Jetzt: Battelle-Institut, Frankfurt am Main.

** Gleichung von BRUNAUER, EMMETT, TELLER¹.

Isothermengleichung¹ kann aus einer Adsorptionsisotherme die Monoschichtmenge — Adsorbatmenge zur monomolekularen Bedeckung — und weiterhin die spezifische Oberfläche des Adsorbens bestimmt werden. Aus Adsorptionsisothermen kann man außerdem unter anderem auch die Energetik der Adsorption kennenlernen. Zur Berechnung der Enthalpien und Entropien benötigt man Isothermen bei mindestens zwei Temperaturen, während die freien Enthalpien aus einer Isotherme erhältlich sind.

Im folgenden soll die energetische Auswertung von Adsorptionsisothermen unter Anwendung der in der vorigen Arbeit² gebrachten Gleichungen der Thermodynamik der Gasadsorption beschrieben werden. Anschließend sollen nach der Beschreibung der experimentell ermittelten Isothermen zunächst die Daten der Monoschichtmengen diskutiert und danach die differentialen und integralen molaren Reaktionsgrößen — das sind die Änderungen der Zustandsfunktionen bei der Adsorption — für die beiden Adsorptionssysteme betrachtet werden.

1. Ermittlung der differentialen und integralen molaren Reaktionsgrößen der Adsorption

Bei der Beschreibung der Adsorption eines Gases kann man zwischen der Gas-Adsorption und der Netto-Adsorption unterscheiden. Bei der Gas-Adsorption ist das Adsorbendum ein Gas mit dem Druck p und wird unter diesem Druck adsorbiert. Hingegen ist das Adsorbendum bei dem mit Netto-Adsorption bezeichneten Vorgang vor der Adsorption eine Flüssigkeit unter dem Sättigungsdampfdruck p_s ; es kann auch fest sein, wenn bei der fraglichen Temperatur die feste Phase die stabile ist. Für die Adsorption wird eine bestimmte Adsorbendum-Menge verdampft, und der Dampf wird vom Druck p_s auf den Adsorptionsgleichgewichtsdruck p expandiert und unter diesem Druck adsorbiert.

Wird eine thermodynamische Zustandsgröße allgemein mit C bezeichnet, dann sind die Reaktionsgrößen der Gas-Adsorption (ga) durch

$$C_{ga} = \Delta C^\omega - C_a^g \quad (1)$$

und die der Netto-Adsorption (na) durch $C_{na} = \Delta C^\omega - C_a^l$ (2)

¹ S. BRUNAUER, The Adsorption of Gases and Vapors Vol. I, Princeton University Press (1942).

² G. SANDSTEDE, Z. physik. Chem. Neue Folge 25 (1960) 375.

gegeben. Von der Änderung der Zustandsgröße der Oberflächenphase durch die Adsorption einer Adsorbendum-Menge ($\Delta C^\omega = C^{\omega'} - C^\omega$, worin C^ω die Zustandsgröße nach der Adsorption ist) wird also entweder die Zustandsgröße der entsprechenden Gasmenge (C_a^ω) oder diejenige der entsprechenden Flüssigkeitsmenge (C_a^ℓ) — bzw. der Menge des festen Adsorbenden — abgezogen. Diese Definitionen sowie die Definitionen der integralen molaren Reaktionsgrößen (\bar{C}_{ag}) und der differentialen molaren Größen (\tilde{C}_{ag}) sind in der vorigen Arbeit² beschrieben. Soll zwecks allgemeiner Beschreibung nicht zwischen der Gas-Adsorption und der Netto-Adsorption unterschieden werden, so wird die allgemeine Reaktionsgröße der Adsorption eines Gases (ag) mit C_{ag} bezeichnet.

Als Reaktionsgrößen der Adsorption interessieren folgende Funktionen:

$$\begin{aligned} U_{ag} &= U_{ag}(S_{ag}, V_a^{\omega'}, V_a^\beta, \Omega, n_a) \\ F_{ag} &= F_{ag}(T, V_a^{\omega'}, V_a^\beta, \Omega, n_a) \\ H_{ag} &= H_{ag}(S_{ag}, p, p^\beta, \Omega, n_a) \\ G_{ag} &= G_{ag}(T, p, p^\beta, \Omega, n_a) \\ H'_{ag} &= H'_{ag}(S_{ag}, p, p^\beta, \Delta\gamma, n_a) \\ G'_{ag} &= G'_{ag}(T, p, p^\beta, \Delta\gamma, n_a) \end{aligned} \quad (3)$$

Hierin bedeuten U die innere Energie, F die freie Energie, H die Enthalpie, G die freie Enthalpie, H' die γ -Enthalpie, G' die freie γ -Enthalpie, S die Entropie, T die absolute Temperatur, $V_a^{\omega'}$ das Volumen des Adsorbats, V_a^β das Volumen des Adsorbenden, p der Gleichgewichtsdruck des Adsorbats, p^β der Druck des Adsorbenden, Ω die Oberfläche des Adsorbens und n_a die Adsorbendum-Menge. Ferner ist $\Delta\gamma = \gamma' - \gamma$ die spezifische Adsorptionsarbeit, also die Änderung der Oberflächenspannung, wobei γ die Oberflächenspannung — gleich spezifische Oberflächenarbeit oder spezifische freie Oberflächen-Überschusenthalpie — der reinen Adsorbensoberfläche und γ' die des Adsorbens plus Adsorbat darstellen. Die ersten vier Funktionen, die ω -Funktionen, hängen von der Grenzfläche Ω ab, während die letzten beiden, die γ -Funktionen — es gibt auch hiervon vier² — von der spezifischen Adsorptionsarbeit $\Delta\gamma$ abhängen.

Die freie Gas-Adsorptionsenthalpie G_{ga} ist gleich der Adsorptionsarbeit Φ , die gegeben ist durch:

$$\Phi = \Delta\gamma\Omega = G_{ga}. \quad (4)$$

Wenn die Gas-Adsorption betrachtet wird, ist in dem Satz (3) der Funktionen der Index ag durch den Index ga zu ersetzen und ferner p^β zu streichen, da hierbei $p^\beta = p$ ist. Für den Fall der Netto-Adsorption steht an Stelle von ga dann na und für p^β dann p_s .

Der Gang der Berechnung der Reaktionsgrößen, der auch in der vorigen Arbeit^{3*} beschrieben wurde, wird für den Fall angegeben, daß von einem Adsorptionssystem mit konstanter Grenzfläche zwei Isothermen vorliegen:

$$(p/p_s)_1 = (p/p_s)_1(n) \text{ bei der Temperatur } T_1 \text{ und}$$

$$(p/p_s)_2 = (p/p_s)_2(n) \text{ bei der Temperatur } T_2.$$

Die relativen Gleichgewichtsdrücke seien also für zwei Temperaturen als Funktion der Adsorbat-Menge n gegeben; n steht der Kürze halber für n_a . Die Adsorbat-Menge stellt die gesamte Gasmenge dar, die in der Grenzflächenphase des Adsorbens vorhanden ist. Dagegen wird bei der Ermittlung der experimentellen Werte von der Annahme ausgegangen, daß das Volumen der Gasphase bis an die Adsorbensoberfläche heranreicht. Die an den gemessenen n -Werten anzubringende Korrektur ist jedoch meistens vernachlässigbar klein.

Aus den graphischen Darstellungen der Isothermen — für niedrige Drücke der Ablesegenauigkeit halber doppelt logarithmisch — werden bei gleichem n die zugehörigen p/p_s -Werte für beide Temperaturen in Abständen von etwa $n_m/20$ (n_m ist die Monoschichtmenge) abgelesen und in einer Wertetabelle aufgeführt. Sodann wird die Funktion „differentiale molare freie Netto-Adsorptionsenthalpie“ dividiert durch Temperatur“ für beide Temperaturen nach Gl. (II, 60)** berechnet:

$$\tilde{G}_{na}/T = R \ln (p/p_s). \quad (5)$$

R ist die Gaskonstante. Daraus ergibt sich dann die differentiale molare freie Netto-Adsorptionsenthalpie \tilde{G}_{na} , die gleich der differentialen molaren freien Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie \bar{G}'_{na} und der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu_{na}$ des Adsorbats und des Adsorbenden (Flüssigkeit) ist.

* Dort wurden die Funktionen durch die in Klammern gesetzten Buchstaben bezeichnet: $G(L)$, $H(I)$, $G'(G)$, $H'(H)$, $\tilde{C}(C^d)$, $\Phi(F_a)$, $\Delta\gamma(a)$.

** Mit II wird auf die Gleichungsnummern in² verwiesen.

³ G. SANDSTEDE, Dissertation, Universität Frankfurt am Main (1958).

Die differentiale molare Adsorptionsarbeit $\tilde{\Phi}$, die gleich der negativen differentialen molaren freien Gas-Adsorptions- γ -Enthalpie \tilde{G}_{ga}^γ ist, wird nach Gl. (II, 70) gewonnen aus:

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi} &= -\tilde{G}_{ga}^\gamma = (\partial \Phi / \partial n)_{T, \Omega} = -(\partial \tilde{G}_{na} / \partial \ln n)_{T, \Omega} \\ &= -RT / [\partial \ln n / \partial \ln(p/p_s)]_{T, \Omega}.\end{aligned}\quad (6)$$

Zu ihrer Bestimmung muß also die Steigung der Isothermen in doppelt logarithmischer Darstellung abgelesen werden. Die integrale Adsorptionsarbeit kann nur durch Integration — siehe Gl. (II, 67) — gewonnen werden:

$$\Phi/T = - \int_0^n nd(\tilde{G}_{na}/T) = -R \int_0^n nd \ln(p/p_s). \quad (7)$$

Zu dem Zweck muß die Funktion \tilde{G}_{na}/T nach kleinen n -Werten hin — bis etwa $n_m/100$ — extrapoliert werden. Aus Φ/T wird danach $\bar{\Phi}/T$ und schließlich $\bar{\Phi}$ erhalten. Zur Kontrolle kann auch über $\tilde{\Phi}$ integriert werden — Gl. (II, 69) —:

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{n} \int_0^n \tilde{\Phi} dn. \quad (8)$$

Die integrale molare Adsorptionsarbeit Φ dient zur Berechnung der integralen molaren freien Netto-Adsorptionsenthalpie \bar{G}_{na} — vgl. Gl. (II, 79) —, die gleich der entsprechenden Energie \bar{F}_{na} ist. Das geschieht über:

$$\bar{G}_{na}/T = \tilde{G}_{na}/T + \bar{\Phi}/T. \quad (9)$$

\bar{G}_{na} kann auch unmittelbar durch Integration ermittelt werden — Gl. (II, 80) —, woraus dann $\bar{\Phi}$ folgt. Als weitere Funktion wird noch die differentiale molare freie Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie aus Gl. (II, 59) berechnet:

$$\tilde{G}_{na}^\gamma = \tilde{G}_{na} - \tilde{\Phi}. \quad (10)$$

Die vorstehenden Funktionen konnten für beide Temperaturen aus je einer Adsorptionsisotherme gewonnen werden. Da die Energien, Enthalpien und Entropien aus zwei Isothermen bei zwei Temperaturen berechnet werden und somit für eine mittlere Temperatur gelten, muß diese mittlere Temperatur ermittelt werden. Die Gl. (18) für das Adsorptions-Gleichgewicht entspricht der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen

Formel für das Verdampfungsgleichgewicht lautet in vereinfachter Form:

$$[\partial \lg(p/p_s)/\partial(1/T)]_{n,\Omega} = \text{const.} \quad (11)$$

Auf Grund dieser Gleichung erhält man als Mittelwerte⁴:

$$\lg(p/p_s)_3 = \frac{1}{2} [\lg(p/p_s)_1 + \lg(p/p_s)_2], \quad (12)$$

$$T_3 = 2 T_1 T_2 / (T_1 + T_2). \quad (13)$$

Da die Monoschichtmenge mit der Temperatur etwas stärker als linear zunimmt, gehört zu der mittleren Temperatur T_3 in guter Näherung das arithmetische Mittel der Monoschichtmengen, da das harmonische Mittel der Temperaturen niedriger liegt als ihr arithmetisches:

$$n_{m,3} = \frac{1}{2} (n_{m,1} + n_{m,2}). \quad (14)$$

Gemäß Gl. (11) gilt:

$$\tilde{G}_{na,3} = (T_3/2) [(\tilde{G}_{na}/T)_1 + (\tilde{G}_{na}/T)_2], \quad (15)$$

$$\bar{\Phi}_3 = (T_3/2) [(\bar{\Phi}/T)_1 + (\bar{\Phi}/T)_2], \quad (16)$$

$$\tilde{\Phi}_3 = (RT_3/2) [(\tilde{\Phi}/RT)_1 + (\tilde{\Phi}/RT)_2]. \quad (17)$$

Auf diese Weise werden die differentiale molare freie Netto-Adsorptionsenthalpie \tilde{G}_{na} , die integrale molare Adsorptionsarbeit $\bar{\Phi}$ und die differentiale molare Adsorptionsarbeit $\tilde{\Phi}$ für die mittlere Temperatur T_3 gewonnen. Dadurch bleibt eine dritte Integration und Differentiation erspart. Die differentiale molare freie Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie \tilde{G}_{na}^γ und die integrale molare freie Netto-Adsorptionsenthalpie \bar{G}_{na} für die mittlere Temperatur werden danach mit Hilfe der Gl. (10) und (9) ermittelt.

Die bis jetzt erhaltene Wertetabelle wurde so gestaltet, daß zu ein und demselben n sämtliche für die weitere Berechnung notwendigen Funktionswerte vorhanden sind. Die Berechnung der übrigen Reaktionsgrößen, die für die mittlere Temperatur T_3 gelten, nimmt man nun zweckmäßigerweise mit Hilfe der Gleichungen vor, die für konstantes n gelten. Da solche für alle Funktionen existieren², benötigt

⁴ T. L. HILL, P. H. EMMETT and L. G. JOYNER, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 5102.

man für die Wertetabelle keine weiteren Funktionswerte, die nur durch Abgreifen aus zu diesem Zwecke zu zeichnenden Kurven zu erhalten wären.

Zunächst werden die Bestimmungsgleichungen für die differentialen Größen zusammengestellt. Die differentiale molare Netto-Adsorptionsenthalpie wird aus Gl. (II, 72) erhalten:

$$\tilde{H}_{na} = -T^2[\partial(\tilde{G}_{na}/T)/\partial T]_{n,\Omega}. \quad (18)$$

Diese Größe ist gleich der entsprechenden Energie \tilde{U}_{na} und hängt mit der differentialen molaren Gas-Adsorptions-Enthalpie \tilde{H}_{ga} und der entsprechenden Energie \tilde{U}_{ga} und Entropie \tilde{S}_{ga} gemäß Gl. (II, 50), (II, 62), (II, 64) und (II, 35) zusammen durch:

$$\tilde{H}_{na} = \tilde{U}_{na} = \tilde{H}_{ga} - \bar{H}_{kd} = \tilde{U}_{ga} - \bar{H}_{kd} - RT = T\tilde{S}_{ga} - \bar{H}_{kd}. \quad (19)$$

\bar{H}_{kd} ist die molare Kondensationsenthalpie. Die differentiale molare Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie \tilde{H}_{na}^γ ist gleich der entsprechenden Größe \tilde{H}_{ga}^γ der Gas-Adsorption, vermindert um die molare Kondensationsenthalpie, und berechnet sich gemäß Gl. (II, 58) und (II, 56) aus:

$$\tilde{H}_{na}^\gamma = \tilde{H}_{ga}^\gamma - \bar{H}_{kd} = \tilde{H}_{na} - \tilde{\phi}. \quad (20)$$

Die differentiale molare Netto-Adsorptionsentropie wird entweder aus der GIBBSSCHEN Gleichung

$$T\tilde{S}_{na} = \tilde{H}_{na} - \tilde{G}_{na} = \tilde{H}_{na}^\gamma - \tilde{G}_{na}^\gamma \quad (21)$$

oder aus Gl. (II, 61) erhalten:

$$\tilde{S}_{na} = -(\partial\tilde{G}_{na}/\partial T)_{n,\Omega}. \quad (22)$$

Nun folgen schließlich die Bestimmungsgleichungen für die noch ausstehenden integralen molaren Größen. Die integrale molare Netto-Adsorptionsenthalpie \bar{H}_{na} ist gleich der entsprechenden Energie \bar{U}_{na} und hängt mit der integralen molaren Gas-Adsorptions-Enthalpie \bar{H}_{ga} und -Energie \bar{U}_{ga} gemäß Gl. (II, 50), (II, 62) und (II, 64) zusammen durch:

$$\bar{H}_{na} = \bar{U}_{na} = \bar{H}_{ga} - \bar{H}_{kd} = \bar{U}_{ga} - \bar{H}_{kd} - RT. \quad (23)$$

Sie ergibt sich aus Gl. (II, 91):

$$\bar{H}_{na} = -T^2[\partial(\bar{G}_{na}/T)/\partial T]_{n,\Omega}. \quad (24)$$

Die integrale molare Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie \bar{H}_{na}^γ berechnet sich gemäß Gl. (II, 43) und (II, 45) mittels $\bar{\Phi}$ und hängt mit der integralen molaren Gas-Adsorption-Entropie \bar{S}_{ga} und - γ -Enthalpie \bar{H}_{ga}^γ zusammen durch:

$$\bar{H}_{na}^\gamma = \bar{H}_{na} - \bar{\Phi} = \bar{H}_{ga}^\gamma - \bar{H}_{kd} = T\bar{S}_{ga} - \bar{H}_{kd}. \quad (25)$$

Die integrale molare Netto-Adsorptionsentropie wird entweder aus der GIBBSSchen Gleichung

$$T\bar{S}_{na} = \bar{H}_{na} - \bar{G}_{na} = \bar{H}_{na}^\gamma - \bar{G}_{na}^\gamma \quad (26)$$

oder aus Gl. (II, 51) erhalten:

$$\bar{S}_{na} = -(\partial \bar{G}_{na} / \partial T)_{n,\Omega}. \quad (27)$$

Bevor die aus experimentellen Isothermen berechneten Reaktionsgrößen im letzten Abschnitt wiedergegeben werden, sollen zunächst die Isothermen selbst beschrieben werden.

2. Die Adsorptionsisothermen und Versuchsdaten aus der BET-Gleichung

Die Wertepaare der Isothermen der Adsorption von Stickstoff und Argon an Bleiglanz bei 77,5°K (flüssiger Stickstoff) und 90,2°K (flüssiger Sauerstoff) wurden der vorigen Arbeit³ entnommen. Dort sind auch die Vakuumapparatur und die Meßtechnik beschrieben. Die Adsorption wurde barometrisch-volumetrisch bestimmt, indem aus einem konstanten Bürettevolumen eine durch Messung des Druckes — vorher und nachher — bekannte Gasmenge in den Adsorptionsraum eingelassen wurde. In den graphischen Darstellungen der Isothermen wurden durch die Meßpunkte glatte Kurven gelegt, die daher — insbesondere bei niedrigen Drücken — nicht wie die in der vorigen Arbeit³ angegebenen Kurven den Meßpunkten genau folgen. Dadurch wird der geringeren Meßgenauigkeit bei niedrigen Drücken Rechnung getragen. Infolge der Glättung der unteren Teile der Isothermen entfallen die in der vorigen Arbeit³ aus diesem Grunde berechneten Extrema von differentialen molaren Reaktionsgrößen bei sehr geringer Bedeckung (siehe letzten Abschnitt). Das Adsorbens bestand aus mineralogisch reinem Bleiglanz der Kornfraktion 0,2 bis 2 μ, der mehrmals mit destilliertem Wasser dekantiert und bei 150°C im Vakuum entgast worden war. Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein.

Die erhaltenen Adsorptionsisothermen sind für Argon in Abb. 1 und für Stickstoff in Abb. 2 wiedergegeben, die letztgenannten in doppelt logarithmischer Darstellung, um den Verlauf bei niedrigen Drücken ersehen zu können. Ebenso wie die Isothermen mit Argon sind auch die Isothermen mit Stickstoff in normaler Darstellung S-förmig. Es wird

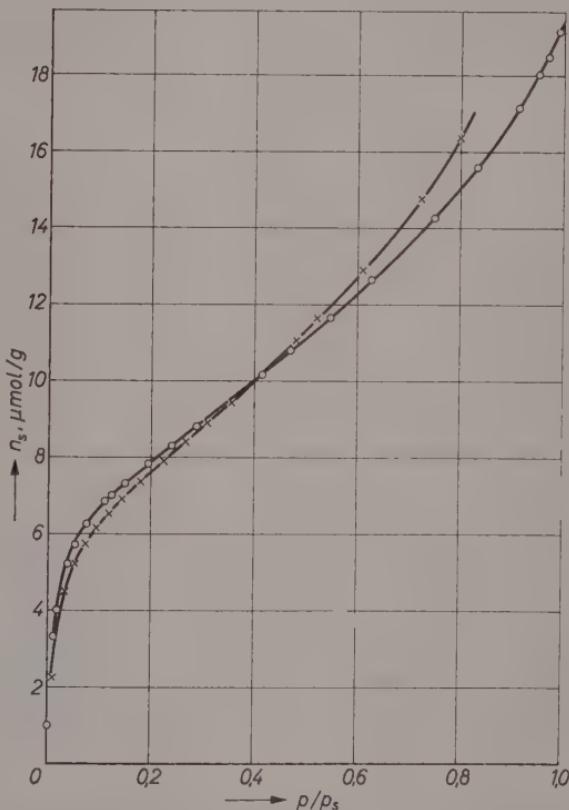


Abb. 1. Isothermen der Adsorption von Argon an Bleiglanz bei 77,5°K (○) und 90,2°K (×). Spezifische Adsorbatmenge als Funktion des relativen Druckes

also nicht die monomolekulare Bedeckung des Adsorbens als Grenzwert erreicht, sondern es findet Mehrschichtadsorption statt. Aus dem Anstieg der adsorbierten Menge in der Nähe des Sättigungsdampfdrückes ist zu entnehmen, daß eine innere Oberfläche des Adsorbens — wenn sie überhaupt vorhanden ist — nur Bruchteile der äußeren betragen kann. Dies ergibt sich auch daraus, daß die Adsorption von

Stickstoff physikalisch reversibel ist, d. h. der Desorptionsast fällt mit der Adsorptionskurve zusammen (auch bei Argon).

Normalerweise wird bei höherer Temperatur und gleichem relativen Druck weniger Gas adsorbiert als bei tieferer Temperatur. Die Adsorptionsisothermen mit Stickstoff zeigen auch den bekannten Verlauf. Mit steigender Temperatur wird die Isotherme im ganzen Bereich des relativen Druckes zu niedrigeren Werten der Adsorbatmenge hin verschoben. Im Falle des Argons gilt dies nur bis zu einem bestimmten p/p_s -Wert, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Oberhalb dieses Punktes

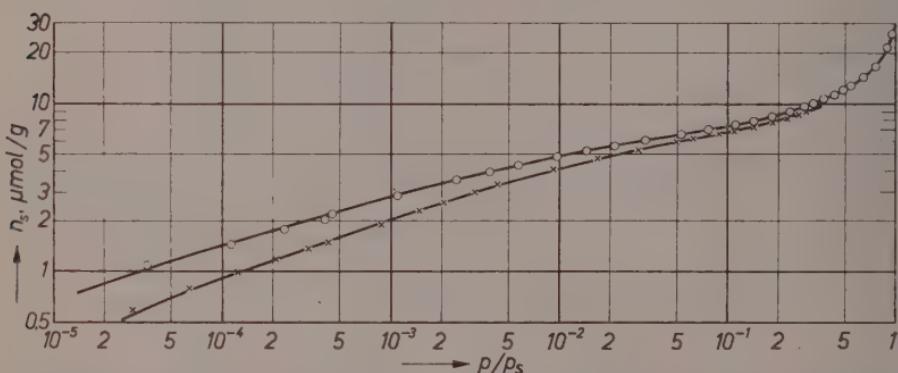


Abb. 2. Isothermen der Adsorption von Stickstoff an Bleiglanz bei $77,5^\circ\text{K}$ (\circ) und $90,2^\circ\text{K}$ (\times). Spezifische Adsorbatmenge als Funktion des relativen Druckes in logarithmischen Koordinaten

kehrt die Temperaturabhängigkeit der Adsorbatmenge ihr Vorzeichen um. Es wird mit steigender Temperatur mehr adsorbiert. Die Isothermen schneiden sich. Der Schnittpunkt tritt dann auf, wenn — wie geschehen — zur Berechnung des relativen Druckes p/p_s der experimentelle Sättigungsdampfdruck des Argons eingesetzt wird, das bei $77,5^\circ\text{K}$ als feste Phase stabil ist. Setzt man jedoch den Dampfdruck des unterkühlten flüssigen Argons ein, dann zeigen die Isothermen den normalen Verlauf; der Schnittpunkt entfällt, da die $77,5^\circ\text{K}$ -Isotherme zu relativ niedrigeren Abszissenwerten hin verschoben wird. Dies deutet darauf hin, daß das Argon als unterkühlte flüssige Phase adsorbiert wird (siehe letzten Abschnitt). Die Isotherme ist dann über den relativen Druck von $p/p_s = 0,91$ hinaus nicht mehr meßbar, da das Argon bei Überschreiten des Sättigungsdruckes der stabilen festen Phase fest kondensiert.

Die Versuchsdaten der Monoschichtmengen werden aus der BET-Isothermen-Gleichung, durch welche eine Isotherme allgemein im Bereich von $p/p_s \approx 0,05$ bis $p/p_s \approx 0,3$ richtig dargestellt wird, berechnet. Sie lautet:

$$(p/p_s)/n(1 - p/p_s) = (p/p_s)(c - 1)/cn_m + 1/cn_m \quad (28)$$

oder

$$\varrho/\varphi(1 - \varrho) = \varrho(c - 1)/c + 1/c \quad (29)$$

mit

$$\varrho \equiv p/p_s \text{ und } \varphi \equiv n/n_m. \quad (30), (31)$$

Darin bedeuten c eine temperaturabhängige Konstante, die als Exponentialfunktion eine mittlere molare Adsorptionswärme enthält, ϱ den relativen Druck und φ die relative Adsorbatmenge; φ wird auch Bedeckungsgrad genannt. Aus der BET-Geraden — Auftragen von $(p/p_s)/n(1 - p/p_s)$ gegen p/p_s — kann n_m , die Monoschichtmenge, bestimmt werden.

Wenn die vom Adsorbens adsorbierte Menge gleich der Monoschichtmenge ist, so bedeutet dies nicht, daß die Adsorbensoberfläche von einer lückenlosen monomolekularen Schicht bedeckt ist, sondern nur, daß diese Menge die Oberfläche lückenlos bedecken könnte. Der Bedeckungsgrad φ ist also nur ein scheinbarer Bedeckungsgrad, da bei $\varphi = 1$ ($n = n_m$) außer monomolekular bedeckten Oberflächenstellen auch mehrmolekular bedeckte und auch völlig unbedeckte Stellen vorhanden sind. Dieses ist Inhalt der BET-Theorie⁵, und hieraus folgt erst Gl. (28). Bezeichnet man mit θ_0 den Bruchteil der unbedeckten und mit θ_i den Bruchteil der mit $i = 1, 2, \dots$ Molekelschichten bedeckten Oberfläche, so ist⁵:

$$\theta_i = c\varrho^i \theta_0 \quad (32)$$

und

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i. \quad (33)$$

Da

$$\sum_{i=1}^{\infty} \varrho^i = \varrho/(1 - \varrho)$$

ist, folgt daraus

$$\theta_0 = (1 - \varrho)/[(1 + (c - 1)\varrho] = \varphi(1 - \varrho)^2/c\varrho = 1 - \varphi(1 - \varrho) \quad (34)$$

und

$$\theta_i = \varphi\varrho^{i-1}(1 - \varrho)^2. \quad (35)$$

⁵ S. BRUNAUER, P. EMMETT and E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 309.

Ferner ist der Bruchteil der sich auf dem Bruchteil θ_i der mit i Molekelschichten bedeckten Oberfläche befindenden relativen Adsorbatmenge φ gleich $i\theta_i$. Somit ist:

$$\varphi = \sum_i i\theta_i. \quad (36)$$

Ist die Fläche F_M bekannt, die eine Adsorbatmolekel auf der Adsorbensoberfläche einnimmt, dann läßt sich die Oberfläche des Adsorbens und die spezifische Oberfläche O_s , d. h. die Oberfläche je Masseneinheit des Adsorbens, aus der Monoschichtmenge n_m berechnen, und zwar aus:

$$O_s = n_m F_M N_L / m_A. \quad (37)$$

N_L ist die LOSCHMIDT-Zahl und m_A die Masse des Adsorbens. Für Stickstoff bei $77,5^\circ\text{K}$ ist $F_M = 16,2 \text{ \AA}^2$. Somit entsprechen $10,25 \mu\text{mol}$ Adsorbat einer Oberfläche von 1 m^2 . Aus Gl. (37) kann bei Kenntnis der spezifischen Oberfläche auch die Fläche einer Adsorbatmolekel ermittelt werden.

Außer n_m läßt sich auch c aus dem BET-Diagramm bestimmen. Der Ordinatenabschnitt ist aber sehr klein und nicht genau bestimmbar, so daß sich ein ungenauer c -Wert ergibt. Er kann jedoch unmittelbar aus der BET-Gleichung berechnet werden. Zu diesem Zweck liest man aus der Isotherme (Abb. 1) am Punkte $n = n_m$ den Wert $p = p_m$ bzw. $\varrho = \varrho_m$ ab. p_m ist der Monoschichtdruck, d.h. der Gleichgewichtsdruck über der Adsorbatmenge, die gleich der Monoschichtmenge ist, und $\varrho_m = p_m/p_s$ ist der relative Monoschichtdruck. Aus Gl. (29) ergibt sich mit

$$\varphi = 1 \text{ und } \varrho = \varrho_m: \quad c = (-1 + 1/\varrho_m)^2. \quad (38)$$

Je größer die Adsorptionsenergie ist, desto größer ist qualitativ auch die Adhäsionskraft zwischen Adsorbens und Adsorbat. Große Adsorptionsenergie bedeutet großes c , und je größer c ist, desto kleiner ist der relative Monoschichtdruck ϱ_m , d.h. desto steiler verläuft der Anfangsteil der Isotherme. Die Größe ϱ_m ist also ein Maß (umgekehrt proportional) für die Stärke der Bindung der Adsorbatmoleküle an die Oberfläche.

Die aus den Isothermen mit Hilfe obiger Gleichungen berechneten charakteristischen Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden:

Experimentelle Daten des Adsorbats auf Bleiglanz

Adsorbend	p_s Torr	T °K	n_m/m_A μmol/g	O_s m²/g	ϱ_m	c	F_M Å²	θ_0 bei $\varphi = 1$	θ_1
N_2	772	77,5	6,98	0,86	0,074	159	16,2	0,074	0,86
	2720	90,2	6,56		0,080	132	17,2	0,080	0,85
Ar	205 (fest)	77,5	6,76		0,102	78	16,7	0,102	0,81
	225 (flüss.)	77,5	6,85		0,100	81	16,5	0,100	0,81
	1027 (flüss.)	90,2	6,45		0,111	64	17,5	0,111	0,79

Die ϱ_m -Werte sind für Argon größer als für Stickstoff; das Umgekehrte gilt für die c -Werte. Daraus folgt, daß Argon schwächer als Stickstoff gebunden wird. Diese Erscheinung bewirkt wohl auch, daß Argon einen größeren Platz auf der Oberfläche einnimmt als Stickstoff — siehe die F_M -Werte —, obwohl das Argonatom kleiner als die Stickstoffmolekel ist. Die θ -Werte wurden mittels Gl. (34) und (35) aus ϱ_m berechnet. Man sieht, daß die erste Molekelschicht bei $\varphi = 1$ um so dichter gepackt ist, je kleiner ϱ_m ist.

Mit steigender Temperatur nimmt die Bindungsstärke der Adsorbatmolekel an die Oberfläche ab, wie sich aus der Zunahme der ϱ_m -Werte bzw. der Abnahme der c -Werte ergibt. Der Anstieg der Isothermen wird mit steigender Temperatur flacher, erst bei einem höheren Druck kann die Monoschichtmenge erreicht werden, und der Flächenbedarf einer Molekель ist größer.

Die Molekelfläche F_M für Argon bei 77,5°K wurde unter Verwendung der p_s -Werte sowohl der unterkühlten Flüssigkeit als auch der festen Phase berechnet. Die BET-Oberflächenbestimmung ist auf beide Weisen möglich. Falls das Adsorbat jedoch auch unterhalb des Tripelpunktes quasi-flüssig ist, kommt dem mit Hilfe von p_s (fest) berechneten F_M -Wert nur formale Bedeutung zu.

3. Die Reaktionsgrößen der Adsorption von Stickstoff und Argon an Bleiglanz

Auf die im ersten Abschnitt geschilderte Weise wurden die interessierenden Reaktionsgrößen als Funktion der Adsorbatmenge aus den experimentellen Isothermen berechnet. Hierzu wurden die Wertepaare den geglätteten Kurven von Abb. 1 und 2 entnommen, wobei für die 77,5°K-Isothermen mit Argon an Stelle der mit p_s (fest) die mit p_s (flüssig) berechneten Abszissenwerte verwendet wurden (siehe weiter unten).

In Abb. 3 sind die differentialen und integralen molaren freien Netto-Adsorptionsenthalpien für Stickstoff dargestellt. Sie hängen durch Gl. (II, 80) — \bar{G}_{na} kann durch Integration aus \tilde{G}_{na} gewonnen werden — und Gl. (9) zusammen. Im Verlauf der Adsorption wechselt die Temperaturabhängigkeit dieser Größen das Vorzeichen. Daraus

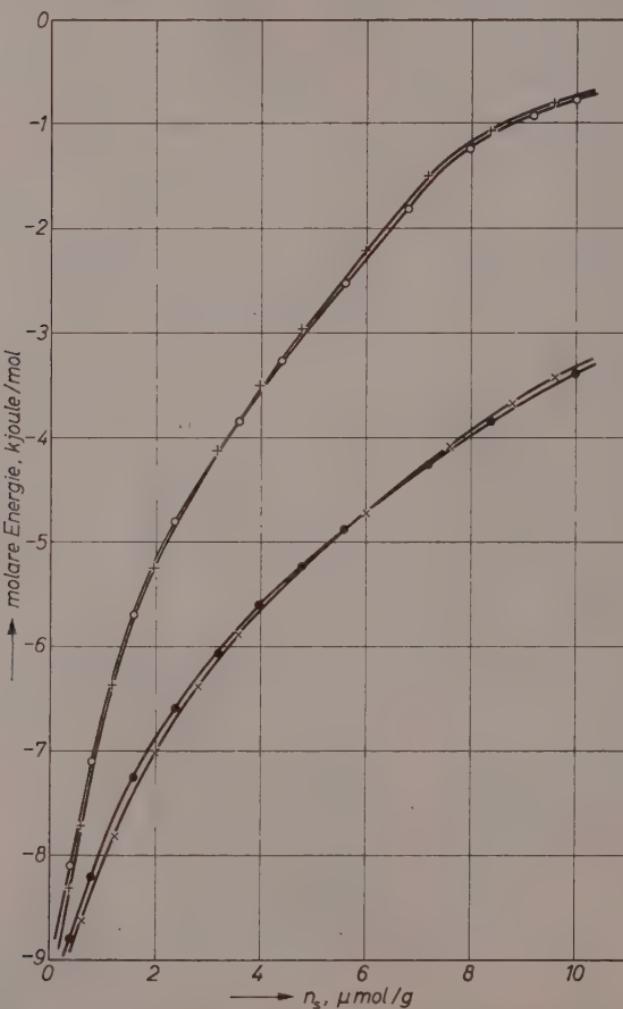


Abb. 3. Molare freie Netto-Adsorptionsenthalpien als Funktion der spezifischen Adsorbatmenge. Stickstoff an Bleiglanz bei

- 77,5 °K } integrale molare freie
- × 90,2 °K } Enthalpie \bar{G}_{na}
- 77,5 °K } differentiale molare freie
- + 90,2 °K } Enthalpie \tilde{G}_{na} ($= \bar{G}'_{na}$)

ersieht man, daß die entsprechenden Entropien — siehe Gl. (22) und (27) — an diesen Stellen gleich Null sind.

Die differentialen und integralen molaren Adsorptionsarbeiten für Stickstoff sind in Abb. 4 wiedergegeben. Aus Gl. (II, 71) resultiert, daß die $\tilde{\Phi}$ -Kurve die $\bar{\Phi}$ -Kurve schneiden muß, sobald diese ein Extremum

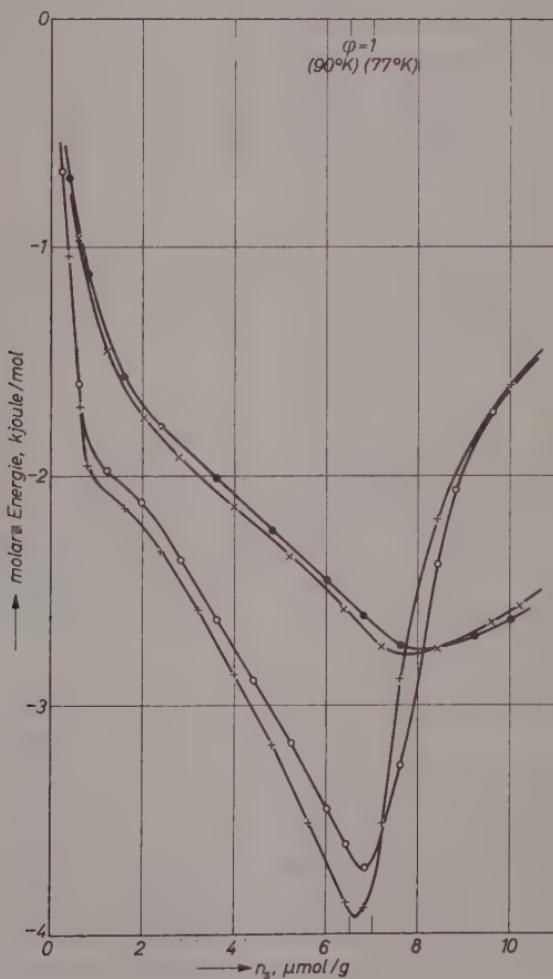


Abb. 4. Molare Adsorptionsarbeiten als Funktion der spezifischen Adsorbatmenge. Stickstoff an Bleiglanz bei

$$\bullet \quad 77,5^\circ\text{K} \left. \right\} \text{integrale molare Arbeit} \quad \circ \quad 77,5^\circ\text{K} \left. \right\} \text{differential molare Arbeit}$$

$$\times \quad 90,2^\circ\text{K} \left. \right\} \bar{\Phi} (= \tilde{G}_{ga}) \qquad \qquad + \quad 90,2^\circ\text{K} \left. \right\} \tilde{\Phi} (= -\tilde{G}_{ga}'')$$

aufweist. Die Schnittpunkte in Abb. 4 folgen also aus dem Zusammenhang der beiden Größen. Gemäß Gl. (8) ergibt die Integration der $\tilde{\Phi}$ -Kurve die $\bar{\Phi}$ -Kurve. Die Kurve der differentialen molaren Adsorptionsarbeit hat ein ausgeprägtes Minimum beim Bedeckungsgrad $\varphi = 1$. Auch bei Argon tritt das Minimum in derselben Weise auf (siehe Abb. 6). Dieses Minimum zeigt, daß das Erreichen der Monoschichtmenge einen besonders ausgezeichneten Punkt im Verlauf der Adsorption darstellt. An den Isothermen selbst oder allen anderen Reaktionsgrößen der Adsorption kann man dies nicht so deutlich erkennen wie gerade an den $\tilde{\Phi}$ -Kurven. Bei der Adsorption beim Bedeckungsgrad 1 ist also der abgegebene molare Arbeitsbetrag am größten und nimmt bei weiterer Adsorption stark ab.

Man kann das Adsorbat auf der Adsorbensoberfläche nach D. H. BANGHAM, W. D. HARKINS, S. J. GREGG⁶ auch als zweidimensionales komprimierbares Gas auffassen. In Analogie zur Kompressibilität $(1/\bar{V})(\partial \bar{V}/\partial p)_T$ eines Gases wird die zweidimensionale Kompressibilität

$$\beta = (1/\bar{\Omega})(\partial \bar{\Omega}/\partial \pi)_{T,\Omega} \quad (39)$$

definiert⁶. Hierin bedeuten $\bar{\Omega} = \Omega/n$ die Molfläche des Adsorbats, d. h. die Oberfläche, die von einem Mol Adsorbat bedeckt ist, und $\pi = -\Delta\gamma$ der zweidimensionale Adsorbatdruck (spreading pressure), der gleich (mit entgegengesetztem Vorzeichen) der spezifischen Adsorptionsarbeit ist. Gemäß Gl. (4) und (6) erhält man als Beziehung zwischen der zweidimensionalen Kompressibilität und der differentialen molaren Adsorptionsarbeit:

$$\beta = \frac{1}{n} (\partial n / \partial \pi)_{T,\Omega} = -\frac{\Omega}{n} (\partial n / \partial \Phi)_{T,\Omega} = -\Omega/n\tilde{\Phi}. \quad (40)$$

S. GREGG⁶ hat gefunden, daß die zweidimensionale Kompressibilität beim Bedeckungsgrad 1 ein Minimum hat, und vorgeschlagen, aus der Lage des Minimum die Monoschichtmenge zu ermitteln, die zweidimensionale Kompressibilität also zur Oberflächenbestimmung zu benutzen. Gemäß Gl. (34) liegt das Minimum etwa bei demselben Bedeckungsgrad wie das Minimum der differentialen molaren Adsorptionsarbeit.

Die sich auf die mittlere Temperatur beziehenden Reaktionsgrößen für Stickstoff sind gemeinsam in Abb. 5 dargestellt. Gemäß Gl. (II, 78) haben die \bar{H}_{na}^γ - und \tilde{H}_{na} -Kurven wegen der Beziehungen dieser Größen

⁶ S. J. GREGG, The Surface Chemistry of Solids, Reinhold Publ. Corp., N. Y. 1951.

zu den Gas-Adsorptionsentropien — Gl. (19) und (25) — bei demselben n -Wert Schnittpunkte wie die \bar{S}_{na} - und \tilde{S}_{na} -Kurven, nämlich dort, wo

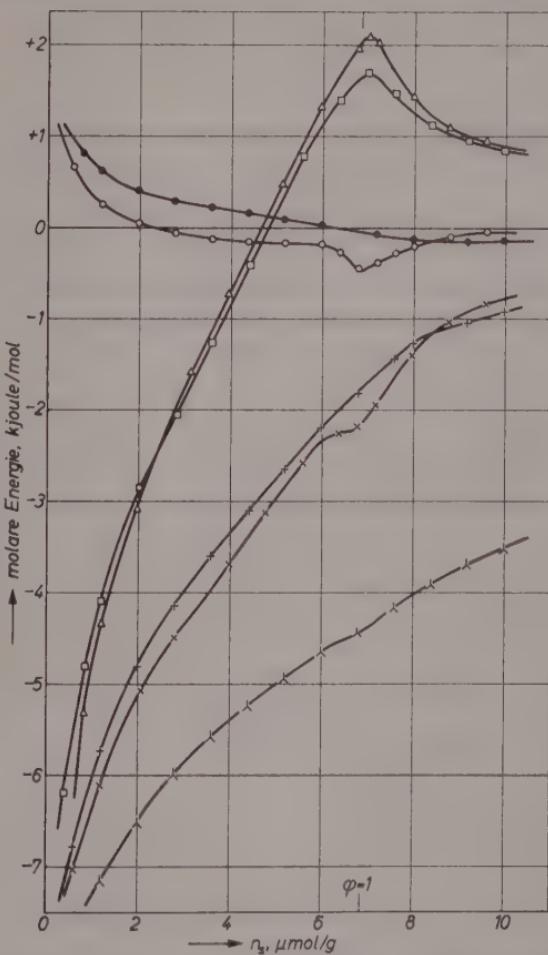


Abb. 5. Molare Energien der Netto-Adsorption von Stickstoff an Bleiglanz bei $83,4^\circ\text{K}$ als Funktion der spezifischen Adsorbatmenge

- Δ : differentiale molare freie γ -Enthalpie \tilde{G}_{na}^γ
- \square : differentiale molare γ -Enthalpie \tilde{H}_{na}^γ
- \circ : differentiale molare Entropie $T\tilde{S}_{na}$
- \bullet : integrale molare Entropie $T\bar{S}_{na}$
- \times : differentiale molare Enthalpie $\tilde{H}_{na} (= \tilde{H}_{ga} - \bar{H}_{kd} - T\tilde{S}_{ga} - \bar{H}_{kd})$
- $+$: integrale molare γ -Enthalpie $\bar{H}_{na}^\gamma (= T\bar{S}_{ga} - \bar{H}_{kd})$
- λ : integrale molare Enthalpie $\bar{H}_{na} (= \bar{H}_{ga} - \bar{H}_{kd})$

die Temperaturabhängigkeit der integralen molaren Adsorptionsarbeit das Vorzeichen wechselt (siehe Abb. 4). Die \bar{S}_{na} -Kurve durchläuft an dieser Stelle gemäß Gl. (II, 75) außerdem ein Minimum. Dieses Minimum ist sehr flach und liegt oberhalb der Monoschichtmenge, während T. L. HILL et al.⁴ es in deren Nähe finden.

Dagegen hat die differentiale molare Netto-Adsorptionsentropie \tilde{S}_{na} etwa bei derselben Adsorbatmenge ein Minimum, bei der auch die $\tilde{\Phi}$ -Kurve den Minimalwert durchläuft, nämlich in der Nähe des Bedeckungsgrades $\varphi = 1$. Dieses Minimum ist aber nur schwach ausgebildet. Es ist ebenfalls bei Argon vorhanden (siehe Abb. 6). In dem durch die Minima der $\tilde{\Phi}$ - und \tilde{S}_{na} -Kurven gekennzeichneten Bereich der Adsorption, also beim Erreichen der Monoschichtmenge, wird mithin der Zustand größter Ordnung der bis hierher adsorbierten Molekülen hergestellt.

Gegenüber dem Minimum der differentiellen molaren Adsorptionsarbeit ein wenig zu größerer Adsorbatmenge verschoben, besitzen die differentiale molare freie und die gesamte Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie in der Nähe der Monoschichtmenge Maximalwerte (siehe Abb. 5). Diese Maxima treten auch bei den entsprechenden Reaktionsgrößen der Adsorption von Argon auf, sind jedoch hier nicht graphisch wiedergegeben. Die Kurven der differentiellen molaren Reaktionsgrößen der Netto-Adsorption streben am Ende der Adsorption dem Grenzwert Null zu, entsprechend der Tatsache, daß die integralen (nicht molaren) Größen schließlich einen praktisch konstanten Wert erreichen.

In Abb. 6 sind einige differentiale molare Reaktionsgrößen der Adsorption von Argon an Bleiglanz wiedergegeben. Ihre Beträge bei demselben Bedeckungsgrad sind durchweg kleiner als die der entsprechenden Reaktionsgrößen mit Stickstoff. Das Minimum der differentiellen molaren Adsorptionsarbeit bei der Monoschichtmenge wurde schon erwähnt. Gemäß Gl. (6) ergibt sich dieselbe $\tilde{\Phi}$ -Kurve, unabhängig davon, ob die Isotherme mit dem Sättigungsdampfdruck des festen Argons oder mit dem der unterkühlten Flüssigkeit dargestellt wird.

Bei der differentiellen molaren Netto-Adsorptionsenthalpie resultiert jedoch ein großer Unterschied, je nachdem ob zu deren Berechnung die mit p_s (fest) oder die mit p_s (flüssig) erhaltene $77,5^\circ\text{K}$ -Isotherme benutzt wurde [siehe Abb. 6 und Gl. (18) und (5)]. Unabhängig

davon ist die differentiale molare Gas-Adsorptionsenthalpie \tilde{H}_{ga} , da diese allein unter Verwendung des Gleichgewichtsdruckes p erhalten wird:

$$\tilde{H}_{ga} = -RT^2 (\partial \ln p / \partial T)_{n_a, \Omega}. \quad (41)$$

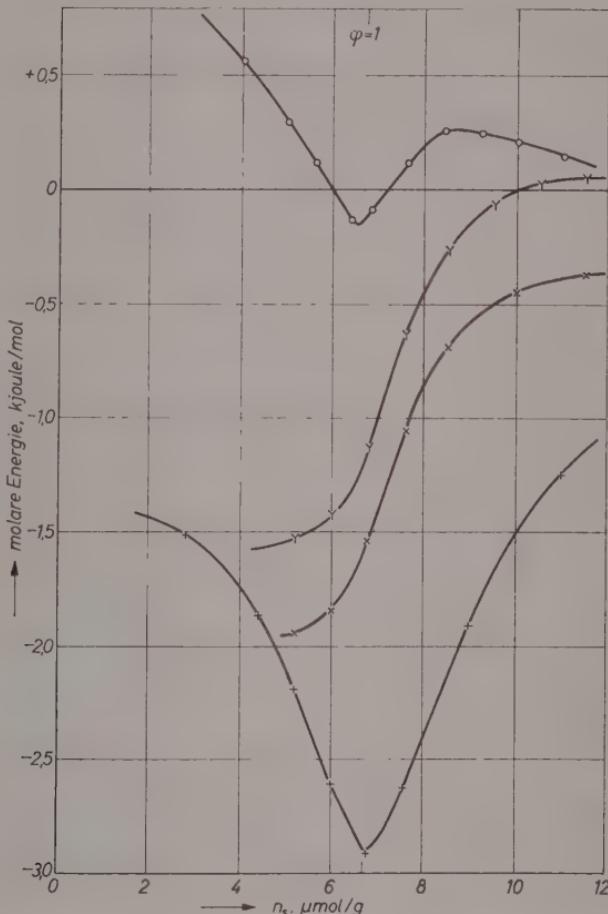


Abb. 6. Differentiale molare Energien der Adsorption von Argon an Bleiglanz als Funktion der spezifischen Adsorbatmenge bei

- 83,4°K: diff. mol. Netto-Entropie $T\tilde{S}'_{na}$
- × 83,4°K: diff. mol. Netto-Enthalpie \tilde{H}'_{na}
- × 83,4°K: diff. mol. Netto-Enthalpie \tilde{H}''_{na} (berechnet mit p_s des festen Argons)
- + 77,5°K: diff. mol. Adsorptionsarbeit $\tilde{\Phi}$

Ob in Gl. (18) p_s (flüssig) oder p_s (fest) verwendet wird, bedeutet das selbe, ob in Gl. (19), $\tilde{H}_{na} = \tilde{H}_{ga} - \bar{H}_{kd}$, die Verdampfungsenthalpie oder die Sublimationsenthalpie eingesetzt wird. Aus Gl. (18) ist ersichtlich, daß die differentiale molare Netto-Adsorptionsenthalpie \tilde{H}'_{na} — mit p_s (fest) berechnet — bei demjenigen Bedeckungsgrad Null wird, bei dem der Schnittpunkt der Isothermen liegt (siehe Abb. 1 und 6).

Zur weiteren Erörterung der Frage, welchen p_s -Wert man zu verwenden hat, soll die integrale molare Netto-Adsorptionsentropie \bar{S}_{na} bei Stickstoff betrachtet werden (siehe Abb. 5). Bei der Netto-Adsorption geringer Adsorbendum-Mengen nimmt die Entropie zu, \bar{S}_{na} ist positiv; bei der stärkeren Auffüllung der zweiten und folgenden Molekelschichten, also überhalb der Monoschichtmenge, ist \bar{S}_{na} negativ, d.h. die Entropie nimmt ab. Hier herrscht im Adsorbat größere Ordnung unter den Molekülen als in der Flüssigkeit. Negative Entropie bedeutet, gemäß der GIBBSSCHEN Gleichung $H_{na} = G_{na} + TS_{na}$, daß die Enthalpie größer (mit umgekehrtem Vorzeichen) als die freie Enthalpie ist (siehe Abb. 3 und 5). Auch bei Argon findet Mehrschicht-adsorption statt. Also sollte auch hier die Entropie beim Übergang des Argons vom flüssigen (festen) Zustand in den quasi-flüssigen (quasi-festen) adsorbierten Zustand abnehmen. Der negative Wert der Enthalpie sollte also größer als der negative Wert der freien Enthalpie sein. Nun ist die freie Enthalpie der Adsorption immer negativ [siehe Gl. (9), (7) und (5)]. Folglich muß auch die Enthalpie immer negativ sein. Die mit p_s (fest) berechnete H'_{na} -Kurve der Abb. 6 — sie schneidet die Abszisse und verläuft zu positiven Werten hin — hat folglich nur formale Bedeutung, da sie anscheinend den Übergang von festem Argon in quasi-flüssiges Adsorbat charakterisiert. Wird also vorausgesetzt, daß \bar{S}_{na} bei Mehrschichtadsorption oberhalb der Monoschichtmenge negativ ist, dann ist das Argonadsorbat auch unterhalb des Tripelpunktes quasi-flüssig. Es ist also der Sättigungsdampfdruck der unterkühlten Flüssigkeit bei der Berechnung der Reaktionsgrößen zu verwenden.

Bei einem porigen Adsorbens (Kohle) wurde schon von A. S. COOLIDGE⁷ gefunden, daß das sich in den Kapillaren befindende Sorbat (Wasser, Benzol) nicht beim Gefrierpunkt der betreffenden Flüssigkeit gefriert. COOLIDGE hat anscheinend erstmalig bei der Beschreibung des Überganges vom flüssigen in den sorbierten Zustand den Ausdruck

⁷ A. S. COOLIDGE, J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 708.

net heat of adsorption (gleich integrale molare Netto-Adsorptionsenthalpie) angewendet. Bei der Sorption von Wasser an Kohle in Abhängigkeit von der Temperatur fand COOLIDGE, daß die sorbierte Menge bei 0°C am größten ist. Das bedeutet, daß die Isothermen sich schneiden müssen, wenn nicht der Sättigungsdruck der unterkühlten Flüssigkeit bei deren Darstellung benutzt wird. Die Gefrierpunkterniedrigung des Adsorbats gegenüber der Flüssigkeit ist also — wie das System Bleiglanz-Argon zeigt — nicht nur bei porigen, sondern anscheinend auch bei unporigen Adsorbentien anzutreffen.

Die experimentellen Werte der Argon-Adsorption waren bei niedrigen Drücken nicht genau genug, um die Isothermen im Hinblick auf die integralen Reaktionsgrößen auswerten zu können. Wahrscheinlich ist auch die in Abb. 6 gezeigte Kurve der differentialen molaren Entropie ungenau; sie wäre vermutlich nach negativeren Werten hin zu verschieben. Um die Frage des Zustandes des Adsorbats unterhalb des Tripelpunktes — insbesondere bei unporigen Adsorbentien — eingehender behandeln zu können, müßte eine Reihe von Isothermen und/oder Adsorptionsentropien (möglichst kalorimetrisch) jeweils in Abhängigkeit von fallender Temperatur gemessen werden.

Am Beispiel der hier berechneten Reaktionsgrößen der Adsorption von Stickstoff und Argon sollten der Gang der Berechnung der Reaktionsgrößen gezeigt sowie ihr Verlauf und ihre Beziehungen zueinander graphisch veranschaulicht werden. Um eine genauere Auswertung von Adsorptionsisothermen vornehmen zu können, benötigt man solche für mindestens drei Temperaturen. In einer weiteren Arbeit soll untersucht werden, welche Werte der Reaktionsgrößen sich ergeben, wenn man deren Bestimmungsgleichungen mit der BET-Isothermengleichung kombiniert.

Den Herren Prof. Dr. H. HARTMANN, Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. PH. SIEDLER und Dr. I. HALASZ, Frankfurt (Main), bin ich für fördernde Unterhaltungen sehr dankbar.

Thermodynamische Betrachtung zur BET-Theorie und zur Polanyi-Theorie der Gasadsorption

Von

G. SANDSTEDE

Battelle-Institut e. V., Frankfurt/Main

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. Dezember 1960)

Zusammenfassung

Durch Einsetzen der BET-Gleichung* in die Bestimmungsgleichungen der differentialen und integralen molaren Reaktionsgrößen der Adsorption — der Entropien und der freien und gesamten Enthalpien — werden Gleichungen erhalten, mit denen die sogenannten theoretischen Reaktionsgrößen als Funktion des Bedeckungsgrades φ aus der BET-Konstante c und der Temperaturabhängigkeit von φ und c berechnet und die Lagen ihrer Extrema bestimmt werden können. Unter anderem ergibt sich, daß die Kurven der differentialen molaren Netto-Adsorptionsentropie und Adsorptionsarbeit ein Minimum bei der Adsorbatmenge zur monomolekularen Bedeckung aufweisen. Zwischen den beiden Größen besteht ein Zusammenhang, der den Differentialquotienten des POLANYI-Potentials nach der Temperatur enthält.

Alle thermodynamischen Funktionen der Adsorption lassen sich aus der Funktion $\varrho = \varrho(\varphi, T)_\Omega$ berechnen. Darin sind ϱ der relative Adsorptionsgleichgewichtsdruck, φ die relative Adsorbatmenge auf der Adsorbensoberfläche Ω und T die absolute Temperatur. Diese Funktion ist für den ganzen Druckbereich von nahezu Null bis zum Sättigungsdruck nur experimentell bestimmbar. In dem Bereich des relativen Druckes von 0,05 bis 0,3 gibt aber die einfache BET-Gleichung¹ die experimentelle Isotherme bei physikalischer Adsorption

* Gleichung von BRUNAUER, EMMETT, TELLER¹.

¹ S. BRUNAUER, P. EMMETT und E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 309.

gut wieder. Wendet man also die BET-Gleichung auf die Bestimmungsgleichungen der differentialen und der integralen molaren Reaktionsgrößen an und berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit von φ , so kann man sogenannte theoretische Reaktionsgrößen für diesen Bereich der Adsorption berechnen. Bei den integralen molaren Reaktionsgrößen ergeben sich jedoch nur qualitativ richtige Größen (siehe Abschnitt 2).

T. HILL² hat durch Anwendung einer statistischen BET-Theorie schon einige thermodynamische Funktionen berechnet, aber nicht die Temperaturabhängigkeit von φ und der BET-Adsorptionsenergie berücksichtigt. Wie in Abschnitt 2 gezeigt wird, hat dies erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Funktionen.

1. Theoretische Reaktionsgrößen der Adsorption aus der BET-Gleichung

Die Gleichungen für die theoretischen Reaktionsgrößen werden erhalten, wenn die BET-Gleichung in die Bestimmungsgleichungen der differentialen und der integralen molaren Größen eingesetzt wird. Die BET-Gleichung lautet:

$$\varphi = c\varrho/(1 - \varrho) [1 + (c - 1)\varrho] \quad (1)$$

mit

$$\varphi \equiv n/n_m, \varrho \equiv p/p_s, c = k \exp [(\bar{E}^\sigma - \bar{E}^l)/RT]. \quad (2), (3), (4)$$

Darin sind n die Adsorbatmenge im Gleichgewicht mit dem Gas vom Druck p , φ die relative Adsorbatmenge oder der scheinbare Bedeckungsgrad, bezogen auf n_m , die Monoschichtmenge (die Adsorbatmenge zur monomolekularen Bedeckung, die nach der BET-Theorie die Oberfläche so bedeckt, daß teilweise unbedeckte und entsprechend mehrmolekular bedeckte Stellen vorhanden sind), ϱ der relative Gleichgewichtsdruck, p_s der Sättigungsdampfdruck des Adsorbenden, c eine temperaturabhängige Konstante, k eine temperaturabhängige Konstante von der Größenordnung 1, $(\bar{E}^\sigma - \bar{E}^l)$ eine molare Adsorptionsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die BET-Gleichung lautet in anderer Form:

$$\varrho = [\sqrt{w} - 1 + \varphi(c - 2)/c]/2\varphi(c - 1)/c \quad (5)$$

mit

$$w \equiv \varphi^2 + 1 - 2\varphi(c - 2)/c. \quad (6)$$

² T. HILL, J. chem. Physics 17 (1949) 772.

Als weitere Abkürzungen werden eingeführt:

$$y \equiv [\sqrt{w} + \varphi - (c - 2)/c] c/2 \quad (7)$$

$$= [1 + (c - 1) \varrho]/(1 - \varrho) \quad (8)$$

und

$$m \equiv (dn_m/dT) T/n_m, \quad z \equiv (dc/dT) T/c. \quad (9), (10)$$

Zwecks Ableitung von ϱ nach der Temperatur wird gebildet:

$$(\partial \varrho / \partial T)_n = (\partial \varrho / \partial T)_\varphi + (\partial \varrho / \partial \varphi)_T (\partial \varphi / \partial T)_n. \quad (11)$$

Für die Differentialquotienten ergibt sich aus Gl. (2) und (5):

$$T(\partial \varphi / \partial T)_n = -\varphi m, \quad (12)$$

$$(\partial \varrho / \partial \varphi)_T = \varrho / \varphi \sqrt{w}, \quad (13)$$

$$(\partial \varrho / \partial T)_\varphi = -(\partial \varrho / \partial \varphi)_T z \varphi / T y, \quad (14)$$

$$T(\partial \varrho / \partial T)_n = -(m + z/y) \varrho / \sqrt{w}. \quad (15)$$

Nach der Berechnung dieser partiellen Differentialquotienten durch Einsetzen der BET-Gleichung können sie zur Gewinnung der Gleichungen für die theoretischen Reaktionsgrößen benutzt werden. Hierzu werden die in der vorigen Arbeit³ wiedergegebenen Bestimmungsgleichungen verwendet, wobei der Festparameter Ω der Einfachheit halber fortgelassen wird, da konstante Adsorbensoberfläche überall vorausgesetzt wird.

Die differentiale molare freie Netto-Adsorptionsenthalpie \tilde{G}_{na} ist gemäß Gl. (III, 5)* gegeben durch:

$$\tilde{G}_{na} = RT \ln \varrho. \quad (16)$$

Daraus wird mit Gl. (13) erhalten:

$$(\partial \tilde{G}_{na} / \partial \varphi)_T = RT / \varphi \sqrt{w}. \quad (17)$$

Die Bestimmungsgleichung für die differentiale molare Adsorptionsarbeit lautet gemäß Gl. (III, 6) und Gl. (2):

$$\tilde{\Phi} = -\varphi (\partial \tilde{G}_{na} / \partial \varphi)_T. \quad (18)$$

* Mit III wird auf die Gleichungsnummern aus³ verwiesen.

³ G. SANDSTEDE, Z. physik. Chem. Neue Folge **29** (1961) 99.

Durch Einsetzen von Gl.(17) und Heranziehen von Gl.(7) und (8) resultiert:

$$\tilde{\Phi} = -RT/\sqrt{w} \quad (19)$$

$$= -RT(1 - \varrho)[1 + (c - 1)\varrho]/[1 + (c - 1)\varrho^2]. \quad (20)$$

Als Ableitung nach φ wird aus Gl.(19) erhalten:

$$(\partial\tilde{\Phi}/\partial\varphi)_T = -\tilde{\Phi}[\varphi - (c - 2)/c]/w. \quad (21)$$

Ferner wird die integrale molare Adsorptionsarbeit $\bar{\Phi}$ nach Einsetzen von Gl.(2) und (19) in Gl.(III, 8) durch Integration gewonnen:

$$\varphi\bar{\Phi} = -RT\ln y. \quad (22)$$

Gemäß Gl.(8) und (III, 34) ist $y = 1/\theta_0$, worin θ_0 den Bruchteil der unbedeckten Oberfläche bedeutet. Damit erhält man

$$\varphi\bar{\Phi} = RT\ln\theta_0, \quad (23)$$

einen Zusammenhang zwischen θ_0 und dem theoretischen $\bar{\Phi}$. Der Wert der integralen molaren Adsorptionsarbeit bei der Monoschichtmenge ($\bar{\Phi}_m$) ergibt sich aus Gl.(23) mit $\varphi = 1$:

$$\bar{\Phi}_m = RT\ln\varrho_m. \quad (24)$$

ϱ_m , der relative Monoschichtdruck, folgt aus Gl.(III, 38) zu:

$$\varrho_m = 1/(1 + \sqrt{c}). \quad (25)$$

Aus dem Vergleich von Gl.(24) mit Gl.(16) ersieht man, daß $\bar{\Phi}_m = \tilde{G}_{na,m}$, also gleich dem Wert der differentialen molaren Netto-Adsorptionsenthalpie bei $\varphi = 1$ ($\varrho = \varrho_m$) ist. Diese beiden aus der BET-Gleichung erhaltenen Funktionen haben also bei $\varphi = 1$ einen Schnittpunkt.

Durch Differentiation von Gl.(22) nach der Temperatur wird unter Verwendung von Gl.(2), (8), (9) und (10) für die Funktion $\bar{\Phi}/T$ erhalten:

$$[(\partial\bar{\Phi}/T)/\partial T]_n = -R(\partial\varrho/\partial T)_n/\varrho - Rz(1 - \varrho)/T + m\bar{\Phi}/T^2. \quad (26)$$

Die Ableitung der integralen molaren Adsorptionsarbeit nach φ ist schon durch den allgemein gültigen Zusammenhang — vgl. Gl.(II, 71)* — gegeben:

$$(\partial\bar{\Phi}/\partial\varphi)_T = \tilde{\Phi}/\varphi - \bar{\Phi}/\varphi. \quad (27)$$

* Mit II wird auf die Gleichungsnummern aus ⁴ verwiesen.

⁴ G. SANDSTEDT, Z. physik. Chem. Neue Folge 25 (1960) 375.

Die integrale molare freie Netto-Adsorptionsenthalpie erhält man aus Gl. (III, 9), $\bar{G}_{na} = \tilde{G}_{na} + \bar{\Phi}$, indem man darin Gl. (16) und (22) einsetzt. Die Ableitung nach φ ist auch bei \bar{G}_{na} durch eine allgemein gültige Beziehung gegeben, die durch Heranziehen von Gl. (18) und (27) gewonnen wird:

$$(\partial \bar{G}_{na}/\partial \varphi)_T = -\bar{\Phi}/\varphi. \quad (28)$$

Weiterhin wird die differentiale molare Netto-Adsorptionsenthalpie aus Gl. (III, 18) durch Einsetzen von Gl. (15) und (19) erhalten:

$$\tilde{H}_{na} = -RT^2 (\partial \varrho/\partial T)_n / \varrho = -\tilde{\Phi} (m + z/y). \quad (29)$$

Die Differentiation ergibt hieraus unter Verwendung von Gl. (21) und (7):

$$(\partial \tilde{H}_{na}/\partial \varphi)_T = \tilde{\Phi} \{m [\varphi - (c - 2)/c] + 2z/c\}/w. \quad (30)$$

Für die integrale molare Netto-Adsorptionsenthalpie folgt aus Gl. (III, 24), (III, 9) und (III, 18) die allgemein gültige Beziehung:

$$\bar{H}_{na} = \tilde{H}_{na} - T^2 [\partial (\bar{\Phi}/T)/\partial T]_n. \quad (31)$$

Setzt man Gl. (26) und (29) ein, so entsteht:

$$\bar{H}_{na} = RT z(1 - \varrho) - m\bar{\Phi}. \quad (32)$$

Die Ableitung nach φ ergibt unter Verwendung von Gl. (13), (19) und (27):

$$(\partial \bar{H}_{na}/\partial \varphi)_T = \tilde{\Phi}(z\varrho - m)/\varphi + m\bar{\Phi}/\varphi. \quad (33)$$

Die integrale molare Netto-Adsorptionsentropie wird aus der GIBBSCHEN Gleichung $T\bar{S}_{na} = \bar{H}_{na} - \bar{G}_{na}$ berechnet. Hieraus erhält man als Ableitung nach φ durch Einsetzen von Gl. (33) und (28):

$$\varphi T(\partial \bar{S}_{na}/\partial \varphi)_T = \tilde{\Phi}(z\varrho - m) + \bar{\Phi}(m + 1). \quad (34)$$

Die differentiale molare Netto-Adsorptionsentropie wird aus der GIBBSSCHEN Gleichung $T\tilde{S}_{na} = \tilde{H}_{na} - \tilde{G}_{na}$ berechnet. Als Ableitung nach φ erhält man daraus, wenn man Gl. (30) und (18) einsetzt:

$$T(\partial \tilde{S}_{na}/\partial \varphi)_T = \tilde{\Phi} \{m [\varphi - (c - 2)/c] + 2z/c + w/\varphi\}/w. \quad (35)$$

Ferner berechnet man die integrale molare Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie \bar{H}_{na}^γ , indem man $\tilde{\Phi}$ von \bar{H}_{na} subtrahiert — vgl. Gl. (III, 25) —, während sich die differentiale molare Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie \tilde{H}_{na}^γ ergibt, wenn $\tilde{\Phi}$ von \bar{H}_{na} subtrahiert wird — vgl. Gl. (III, 20). Deren Ableitung nach φ berechnet sich mit Hilfe von Gl. (30) und (21):

$$(\partial \tilde{H}_{na}^\gamma / \partial \varphi)_T = \tilde{\Phi} \{ (m + 1) [\varphi - (c - 2)/c] + 2z/c \} / w. \quad (36)$$

Als letzte Funktion erhält man noch die differentiale molare freie Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie \tilde{G}_{na}^γ dadurch, daß man $\tilde{\Phi}$ von \tilde{G}_{na} subtrahiert — vgl. Gl. (III, 10). Die Ableitung nach φ wird unter Verwendung von Gl. (18) und (21) gewonnen:

$$(\partial \tilde{G}_{na}^\gamma / \partial \varphi)_T = \tilde{\Phi} [\varphi - (c - 2)/c - w/\varphi] / w. \quad (37)$$

2. Berechnung der theoretischen Reaktionsgrößen und der Lage ihrer Extrema

Zur Berechnung der Reaktionsgrößen aus den vorstehenden Gleichungen müssen für die Konstanten c , z und m — siehe Gl. (4), (9) und (10) — experimentelle Werte eingesetzt werden. Für die 83,4°K-Isotherme der Adsorption von Stickstoff an Bleiglanz — vgl. vorige Arbeit³ — gilt etwa:

$$c = 150; \quad z = -1,5; \quad m = -0,4.$$

Für andere Adsorbenden und Adsorbentien sind die Werte von ähnlicher Größe, siehe z. B. R. HAUL⁵, S. BRUNAUER et al.¹. Auch die von den letztgenannten Autoren angegebene Näherung, daß die Temperaturabhängigkeit von n_m etwa derjenigen von $\delta^{2/3}$ (wobei δ Dichte des flüssigen Gases) entspricht, stimmt bei vielen Gasen mit dem angegebenen m -Wert annähernd überein. Wenn man — wie T. HILL² — in Gl. (4) $k = 1$ und $(\bar{E}^\sigma - \bar{E}^l) = \text{const.}$ annimmt, ergibt sich:

$$z = (\bar{E}^\sigma - \bar{E}^l) / RT = -\ln c, \quad (38)$$

also

$$z = -5.$$

⁵ R. HAUL, Angew. Chem. 68 (1956) 238.

Die nach Gl.(5) mit $c = 150$ berechnete Adsorptionsisotherme ist nicht graphisch wiedergegeben worden. Zu ihrer Berechnung und zur Berechnung der freien Enthalpien und der Arbeiten der Adsorption werden der z - und m -Wert nicht benötigt. Die für die Temperatur von $83,4^{\circ}\text{K}$ berechneten theoretischen Reaktionsgrößen sind in

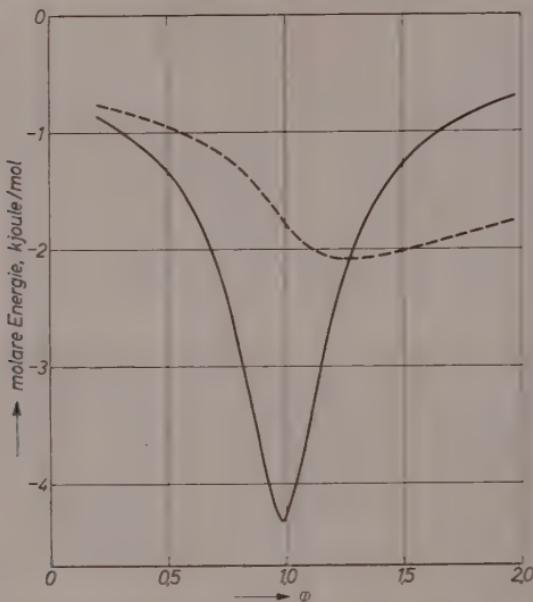


Abb. 1. Molare Adsorptionsarbeiten bei $83,4^{\circ}\text{K}$ aus einer BET-Isotherme ($c = 150$) als Funktion des Bedeckungsgrades; —— differentiale molare Arbeit $\tilde{\Phi}$; ----- integrale molare Arbeit $\bar{\Phi}$

Abb. 1 bis 4 dargestellt. Die differentiale molare Adsorptionsarbeit (Abb. 1) hat ein ausgeprägtes Minimum beim Bedeckungsgrad $\varphi = 1$, dessen genaue Lage sich aus Gl.(21) ergibt:

$$\varphi_{\text{Min.} \tilde{\Phi}} = 1 - 2/c. \quad (39)$$

Da zumeist $c \gg 1$ ist, liegt das Minimum von $\tilde{\Phi}$ praktisch bei $\varphi = 1$. Aus der BET-Theorie ergibt sich also, daß das Erreichen der Monoschichtmenge durch ein Minimum bei der differentiellen molaren Adsorptionsarbeit gekennzeichnet ist.

In Abb. 2 sind die Kurven der molaren Netto-Adsorptionsentropien dargestellt worden, die mit drei verschiedenen z - und m -Wertpaaren berechnet worden sind. Die unteren Kurven stimmen mit den von

T. HILL⁶ berechneten überein. Die integrale molare Entropie hat bei $\varphi = 1$ ein Minimum, wie von T. HILL⁶ angegeben. Dieses Minimum ist nicht charakteristisch für die BET-Theorie und damit die Adsorption,

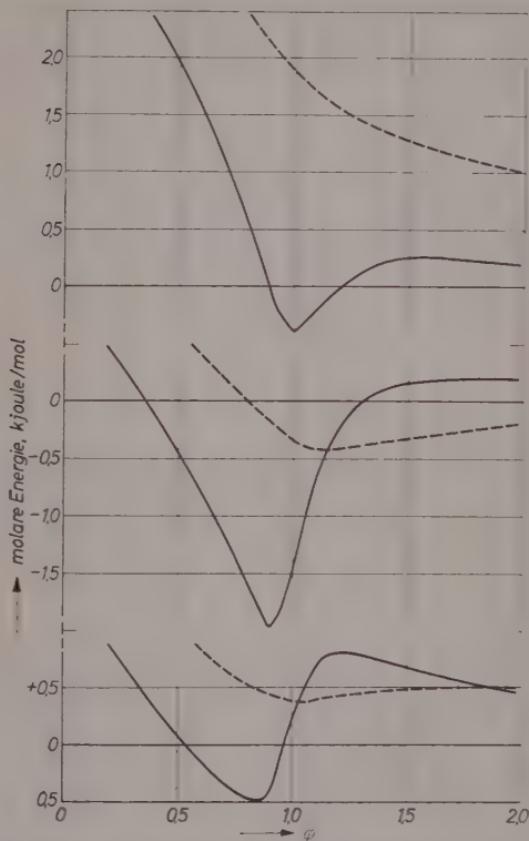


Abb. 2. Molare Netto-Adsorptions-Entropie (multipliziert mit der Temperatur) bei 83,4°K aus einer BET-Isotherme ($c = 150$) als Funktion des Bedeckungsgrades; —— differentiale molare Entropie $T\tilde{S}_{na}$; ----- integrale molare Entropie $T\bar{S}_{na}$. Oben: $z = -1,5$; $m = -0,4$; Mitte: $z = -5$; $m = -0,4$; Unten: $z = -5$; $m = 0$

da seine Lage bei $\varphi = 1$ aus den stark vereinfachten Voraussetzungen $m = 0$ und $(\bar{E}^o - \bar{E}^l) = \text{const.}$ resultiert. Mit $m = -0,4$ und demselben (absolut genommen zu großen) z -Wert verschiebt sich das Minimum zu einem größeren φ -Wert. Verwendet man weiterhin

⁶ T. HILL, Trans. Faraday Soc. **47** (1951) 376.

noch den experimentellen z -Wert, so entfällt das Minimum. Dagegen hat in diesem Falle die differentiale molare Entropie bei $\varphi = 1$ ein Minimum. Aus Gl.(35) läßt sich die Lage des Minimums in Abhängigkeit von c , z und m berechnen:

$$\varphi_{\text{Extr.} \tilde{S}} = \{[(m+2)(c-2)/c - 2z/c] + \sqrt{[\dots]^2 - 4(m+1)}\}/2(m+1). \quad (40)$$

Für $c = \infty$ ist

$$\varphi_{\text{Extr.} \tilde{S}} = (2+m \pm m)/2(m+1). \quad (41)$$

In der Tabelle sind berechnete Werte für $\varphi_{\text{Extr.} \tilde{S}}$ angegeben:

Bedeckungsgrad bei den Extrema von \tilde{S}_{na} in Abhängigkeit von c, z, m :

c	150	150	150	150	∞	∞	10
z	-5	-5	0	-1,5			-1,5
m	0	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,7	-0,4
φ_{Max}	1,23	1,84	1,58	1,67	1,67	3,33	1,67
φ_{Min}	0,83	0,91	1,05	1,00	1,00	1,00	1,02

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das Maximum von \tilde{S}_{na} sich mit steigendem $|m|$ zu einem größeren φ -Wert verschiebt; das Minimum bleibt aber bei $\varphi = 1$ und weicht auch bei extremen Werten von z nicht viel davon ab, wohl aber bei $m = 0$. Ebenfalls bleibt das Minimum von \tilde{S}_{na} bei kleinen c -Werten nahe bei $\varphi = 1$. Bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Monoschichtmenge ergibt sich aus der BET-Theorie, daß die differentiale molare Entropie beim Bedeckungsgrad 1 ihren Minimalwert annimmt, d. h. die letzten Molekülen, die zur Ausbildung der aus der Monoschichtmenge bestehenden Adsorbatschicht erforderlich sind, geben die meiste Entropie ab.

Um die Abhängigkeit der Netto-Adsorptions-Enthalpien von den z - und m -Werten zu zeigen, sind in Abb. 3 zwei Fälle dargestellt, der „experimentelle“ und der vereinfachte Fall. Für den letztgenannten Fall, nämlich $m = 0$ und z aus Gl.(38) ($z = -5$ in Abb. 3), ergibt sich aus Gl.(32) bzw. (29) mit Gl.(8) und (20):

$$\bar{H}_{na} = (\bar{E}^\sigma - \bar{E}^l)(1 - \varrho), \quad (42)$$

$$\tilde{H}_{na} = (\bar{E}^\sigma - \bar{E}^l)(1 - \varrho)^2/[1 + (c - 1)\varrho^2]. \quad (43)$$

Diese beiden Gleichungen entsprechen T. HILLS² Gleichungen bzw. Gl.(43) auch der von GREGG und JACOBS⁷. Die mit den experimentellen

⁷ S. GREGG and J. JACOBS, Trans. Faraday Soc. **44** (1948) 574.

z - und m -Werten berechnete \tilde{H}_{na} -Kurve stimmt oberhalb eines Bedeckungsgrades von wenig kleiner als 1 mit der experimentellen Kurve überein, vgl. Abb. 5 der vorigen Arbeit³. Diese Übereinstimmung — sie ist nur annähernd, da die Isothermen-Daten nicht ganz gleich

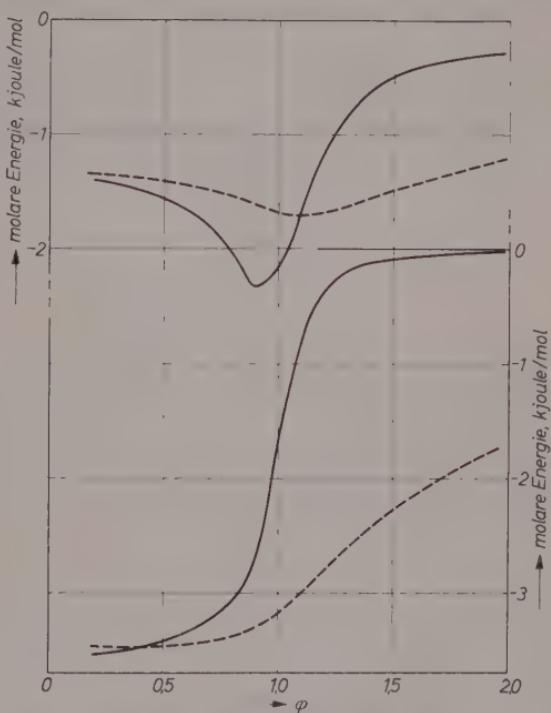


Abb. 3. Molare Netto-Adsorptions-Enthalpien bei 83,4°K aus einer BET-Isotherme ($c = 150$) als Funktion des Bedeckungsgrades. — differentiale molare Enthalpie \tilde{H}_{na} ; - - - integrale molare Enthalpie \bar{H}_{na} . Oben: $z = -1,5$; $m = -0,4$; Unten: $z = -5$; $m = 0$

sind — ist bei allen differentialen molaren Reaktionsgrößen gemäß der Gültigkeit der BET-Gleichung gegeben, gilt jedoch nicht für die mit $m = 0$ berechneten Größen, z. B. \tilde{H}_{na} aus Gl.(43).

Die integralen molaren theoretischen Reaktionsgrößen stimmen nicht mit den experimentellen Größen überein, wie man durch Vergleich der Kurven für $\bar{\Phi}$ aus Abb. 1, \bar{S}_{na} aus Abb. 2, \bar{H}_{na} aus Abb. 3 sowie \bar{H}'_{na} und \bar{G}_{na} aus Abb. 4 mit den experimentellen Kurven von Abb. 3 bis 5 der vorigen Arbeit³ feststellen kann. Dies ist auch nicht zu erwarten, da die BET-Isotherme mit fallendem Druck immer

stärker von der experimentellen Isotherme abweicht, so daß durch deren „Integration“ größere Werte (absolut genommen) für die experimentellen integralen molaren Größen entstehen. Deren Verlauf oberhalb der monomolekularen Bedeckung muß aber mit dem der theoretischen Größen übereinstimmen, da sich sonst nicht die gemäß der Gültigkeit der BET-Gleichung richtigen differentialen molaren

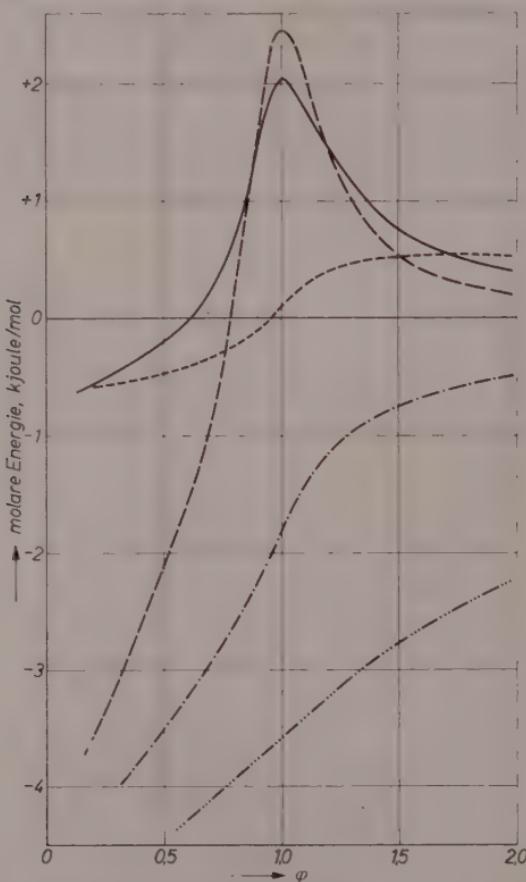


Abb. 4. Molare Netto-Adsorptions-Enthalpien bei 83,4°K aus einer BET-Isotherme ($c = 150$) als Funktion des Bedeckungsgrades.

- differential molare γ -Enthalpie H'_{na}
- integrale molare γ -Enthalpie H'_{na}
- differential molare freie γ -Enthalpie G'_{na}
- integrale molare freie γ -Enthalpie G'_{na} (= Differential molare freie Enthalpie \tilde{G}'_{na})
- integrale molare freie Enthalpie \bar{G}_{na}

Größen ergeben könnten. Die Werte der integralen molaren theoretischen Reaktionsgrößen oberhalb $q = 1$ sind also um einen konstanten Betrag kleiner (absolut genommen) als die experimentellen.

In Abb. 4 sind außer berechneten integralen Größen noch zwei differentiale dargestellt, nämlich die differentiale molare Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie \tilde{H}_{na}^γ und die entsprechende freie Enthalpie \tilde{G}_{na}^γ . Beide Größen besitzen ein ausgeprägtes Maximum bei der Adsorbarmenge zur monomolekularen Bedeckung. Dessen genaue Lage ergibt sich für \tilde{H}_{na}^γ aus Gl. (36),

$$\varphi_{\text{Max } \tilde{H}^\gamma} = [c - 2 - 2z(m + 1)]/c, \quad (44)$$

und für \tilde{G}_{na}^γ aus Gl. (37):

$$\varphi_{\text{Max } \tilde{G}^\gamma} = c/(c - 2). \quad (45)$$

Gemäß Gl. (39) liegt der Bedeckungsgrad 1 gerade in der Mitte zwischen den zu $\tilde{\Phi}_{\text{Min}}$ und $\tilde{G}_{na, \text{Max}}$ gehörenden q -Werten.

Es soll noch erwähnt werden, daß sich ähnliche theoretische Reaktionsgrößen ergeben, wenn statt der BET-Gleichung die Isothermengleichung von G. HÜTTIG⁸ für die Rechnung benutzt wird.

3. Die Adsorptionsentropie aus der Polanyi-Theorie

Die POLANYI-Theorie⁹ besagt, daß der relative Gleichgewichtsdruck des Adsorbats eine Funktion des Adsorptionspotentials über dem Adsorbens, daß ferner das Adsorptionspotential ε eine Funktion des Abstandes von der Adsorbensoberfläche und schließlich dieses Potential temperaturunabhängig ist:

$$p_s/p = \exp(\varepsilon/RT). \quad (46)$$

Als Abstand von der Oberfläche wird die mittlere Dicke $\tau = V^\sigma/\Omega$ der Adsorbatschicht mit dem Volumen V^σ genommen. Da die differentiale molare freie Netto-Adsorptionsenthalpie \tilde{G}_{na} (mit umgekehrtem Vorzeichen) mit dem POLANYI-Potential identisch ist, vgl. Gl. (16), kann die Temperaturunabhängigkeit ausgedrückt werden durch:

$$(\partial \tilde{G}_{na}/\partial T)_{\tau, \Omega} = 0. \quad (47)$$

⁸ G. HÜTTIG, Mh. Chem. 78 (1946) 177.

⁹ F. GOLDMANN und M. POLANYI, Z. physik. Chem. 132 (1928) 321.

Der Konstantparameter Ω , die Grenzfläche, wird im folgenden wieder fortgelassen.

Um die differentiale molare Netto-Adsorptionsentropie

$$\tilde{S}_{na} = -(\partial \tilde{G}_{na}/\partial T)_n$$

berechnen zu können, muß der Differentialquotient von Gl.(47) umgeformt werden:

$$(\partial \tilde{G}_{na}/\partial T)_\tau = (\partial \tilde{G}_{na}/\partial T)_n - (\partial \tilde{G}_{na}/\partial \tau)_T (\partial \tau/\partial T)_n. \quad (48)$$

Das Einsetzen der Entropie und Umformen ergibt:

$$\tilde{S}_{na} = -(\partial \tilde{G}_{na}/\partial T)_\tau - (\partial \tilde{G}_{na}/\partial n)_T (\partial n/\partial \tau)_T (\partial \tau/\partial T)_n. \quad (49)$$

Nun sei

$$\tau = V^\sigma/\Omega = n M/\Omega \delta k, \quad (50)$$

d. h. die Dichte des Adsorbats unterscheide sich von der Dichte δ der Flüssigkeit nur um einen temperatur- und abstandsunabhängigen Faktor k . Mit der Abkürzung

$$q \equiv (d \delta/dT) T/\delta \quad (51)$$

ergibt sich unter Heranziehung von Gl.(18) und (2) aus Gl.(49):

$$T \tilde{S}_{na} = -q \tilde{\Phi} - T (\partial \tilde{G}_{na}/\partial T)_\tau. \quad (52)$$

Bei Gültigkeit der POLANYI-Theorie — vgl. Gl.(47) — ist die differentiale molare Entropie proportional der differentialen molaren Adsorptionsarbeit $\tilde{\Phi}$. Da ferner der Proportionalitätsfaktor $-q$ positiv ist, erklärt sich hieraus, daß \tilde{S}_{na} wie $\tilde{\Phi}$ ein Minimum hat, das bei demselben Bedeckungsgrad liegt, nämlich bei $\varphi = 1$.

Da $\tilde{\Phi}$ immer negativ ist, wäre auch \tilde{S}_{na} immer negativ, wenn die Bedingung der Gl.(47) erfüllt ist. Zwar ist das meistens nicht im ganzen φ -Bereich der Fall, aber doch annähernd ab $\varphi > 2$. Dies stimmt auch mit der Erfahrung überein, daß die integrale molare Netto-Adsorptionsentropie in der Nähe des Sättigungsdruckes normalerweise negativ ist und folglich die differentiale molare Entropie schon vorher negativ werden muß, da die erstgenannte Größe aus dieser durch Integration erhältlich ist.

Der Differentialquotient $(\partial \tilde{G}_{na} / \partial T)_\tau$ kann auch, insbesondere bei niedrigen Bedeckungsgraden, so stark negativ werden, daß dadurch \tilde{S}_{na} positiv wird. Der durch Gl. (52) gegebene Zusammenhang zwischen differentialer molarer Adsorptionsarbeit und Netto-Adsorptionsentropie erlaubt einerseits, bei höheren relativen Drücken — Gültigkeit der POLANYI-Theorie vorausgesetzt — die Entropie aus einer Adsorptionsisotherme zu bestimmen und andererseits die Theorie zu prüfen. Ferner ist es möglich, den POLANYI-Differentialquotienten aus der BET-Theorie zu berechnen, indem die entsprechenden Gleichungen in Gl. (52) eingesetzt werden.

Den Herren Prof. Dr. H. HARTMANN und Dr. I. HALASZ, Frankfurt/Main, danke ich für anregende Gespräche.

Lattice Parameter and Coefficient of Thermal Expansion of Vanadium

By

WILLIAM J. JAMES and M. E. STRAUMANIS

Departments of Chemical and Metallurgical Engineering, University of Missouri
School of Mines and Metallurgy, Rolla, Missouri, U.S.A.

With 4 figures

(Received December 12, 1960)

Lattice parameters of 99.972 and of 99.87% pure vanadium were determined by the asymmetric method over the temperature range 10 to 60°C. using unfiltered copper radiation. Values of 3.0240 ± 0.0001 (chips) and of 3.0318 ± 0.00005 Å (wire) were obtained at 25°C. The most probable value for the purest vanadium is $a_{25} = 3.0240 \pm 0.0003$ Å. The computed closest atom-to-atom distance for the first sample was 2.6189 Å. The linear expansion coefficients are $8.96 \cdot 10^{-6}$ and $11.57 \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C.}$) $^{-1}$ respectively. The calculated x-ray density for the first sample at 25°C. was 6.117 ± 0.002 g cm.^{-3} . The lattice parameter increases with increasing oxygen and nitrogen content. The influence of carbon and hydrogen is still unknown.

Introduction

The limited availability of very pure vanadium, particularly in commercial quantities, has restricted its possible applications in engineering work. However, vanadium's interesting properties and its high affinity to oxygen, nitrogen, hydrogen, carbon have prompted considerable studies of its fundamental behavior.

The studies by different investigators of physical constants such as the lattice parameter have resulted in values showing considerable variation; consequently the need for further work was suggested.

Material Used

Since it was impossible to get rid of the gases dissolved in vanadium two kinds of metal were used: a very pure one and a metal contaminated with the admixtures mentioned above to check their influence on the lattice parameter. Thus, it was hoped to find the true



Fig. 1. Vanadium sample I prepared by the VAN ARKEL method. 18 \times

lattice constant of V by extrapolation. The vanadium was prepared at the Battelle Memorial Institute by the VAN ARKEL method^{1,2}. The sample was similar in appearance to the thorium sample reported previously³. A typical analysis by the Institute revealed the presence

¹ A. E. VAN ARKEL, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **13** (1934) 405.

² A. E. VAN ARKEL, Reine Metalle, p. 220, Springer, Berlin 1939.

³ W. J. JAMES and M. E. STRAUMANIS, Acta Crystallogr. [London] **2** (1956) 376.

of approximately 0.006% total metallic impurities and the following non-metallic in weight percents: (Sample I).

$$C - 0.005; N - 0.002; O - 0.015.$$

No powder mount could be made because of the ductile nature of pure vanadium. Therefore, small aggregates of vanadium were removed from the sample (see Fig. 1) and etched in dilute nitric acid to reduce their diameter to about 0.1 mm. A further difficulty arose in obtaining chips of the same composition for the precision studies,



Fig. 2. Powder pattern of V-wire (Sample II). Last doublet—(123) α_1 line, Cu-radiation

because each chip might have contained slightly different amounts of dissolved gases. Therefore, several chips were investigated. The x-ray mounts were prepared by glueing the chips to fine glass fibers as in single-crystal work⁴. The second sample of the composition

$$C - 0.031, N - 0.042, O - 0.055, H - 0.0026 \text{ weight percent}$$

was in the form of a wire 0.126 mm. in diameter*. It was etched in nitric acid down to 0.09 mm. This sample was used to check the influence of the mentioned impurities on the lattice constant. Excellent powder patterns were produced (see Fig. 2) so that there was no doubt previously the precision of the measurements.

Experimental Procedure

The lattice constants and the expansion coefficient were determined with a triangular shaped chip of sample I not small enough to neglect the absorption correction. Subsequently, a chip of more

* Obtained from the Union Carbide Metals Co., Niagara Falls, N. Y.

⁴ M. E. STRAUMANIS and IEVINS, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, p. 69. Springer, Berlin 1940.

uniform size and less than 0.05 mm. in diameter (with a negligible line shift due to absorption) was found and was used to correct the previously determined lattice parameter for absorption. The parameter was measured at intervals of ten degrees between +10 and +60°C. by the asymmetric method^{4,5}.

Unfiltered copper radiation ($\lambda K\alpha_1 = 1.537395 \text{ kX.}$) was used at all temperatures with exposure times as follows: 2 hrs. for the larger chips, 4 hrs. for the small chip and 1.5 hrs. for the wire. An aluminium foil approximately 0.02 mm. thick was used to reduce background fogging due to fluorescence.

The lattice constants were calculated from the α_1 (123) lines with $\theta = 72.5^\circ$. The lines were sharp, though not too intense. The same lines and the α (211) in the front-reflection region were used to determine the effective film circumferences and conversion factors^{4,5}. All measurements were made from peak to peak intensity. No strange lines appeared on the films. No extrapolation methods were used to obtain the final value of the constant⁶.

Experimental Results

Sample I. — Table 1 shows the values of the lattice parameter obtained at different temperatures, corrected for absorption by adding $0.00073 \pm 0.00006 \text{ kX.}$ This correction was obtained with the small chip (at 25°C.) by calculating the lattice parameter of this sample from 3 films.

From the data of column 3 assuming a linear expansion between +10 and 60°C., the average lattice expansion coefficient α was calculated to be $8.96 \cdot 10^{-6} (\text{°C.})^{-1}$. By means of this expansion coefficient, the average parameters were corrected to a standard temperature of 25°C. (Table 1, column 4). The refraction correction applied was $0.00005 \text{ Å}^{5,7,8}$, and the error given is the standard deviation which in this case is determined by the probable error of the

⁵ H. P. KLUG and L. E. ALEXANDER, X-ray Diffraction Procedures, p. 454, 498. Wiley, New York 1954.

⁶ M. E. STRAUMANIS, J. appl. Physics **30** (1959) 1965; Acta Crystallogr. [London] **13** (1960) 818.

⁷ A. J. C. WILSON, Proc. Cambridge philos. Soc. **36** (1940) 485.

⁸ M. E. STRAUMANIS, Acta Crystallogr. [London] **8** (1955) 654.

absorption correction. The precision is, therefore, slightly better than 1 in 50,000. However, lattice constant determinations of other chips at 25°C. having diameters of 0.12 and 0.15 mm. lead to slightly

Table 1. Lattice parameter of 99.972% pure vanadium at different temperatures

Final values at 25°C.

Line α_1 (321); $\alpha = 8.96 \cdot 10^{-6} (\text{°C.})^{-1}$ (calculated from a-values of col. 3)

Temp. (°C.)	a (kX.)	Average (kX.)	$a_{\text{corrected to } 25^\circ\text{C}}$ (kX.)	
10.0	3.01750	3.01748	3.01788	
	3.01745			
20.0	3.01791	3.01787	3.01801	
	3.01782			
30.0	3.01794	3.01811	3.01797	
	3.01827			
40.0	3.01846	3.01842	3.01802	
	3.01837			
50.0	3.01859	3.01859	3.01791	
	3.01859			
60.0	3.01888	3.61886	3.01788	
	3.01878			
Average		$3.01794 \pm 0.00006 \text{ kX.}$ or 3.02404 \AA		
Final value corrected for refraction		$3.02409 \pm 0.00006 \text{ \AA}$ at 25°C.		
Closest atom-to-atom spacing		2.61886 \AA at 25°C.		

different a constants: 3.02371 and 3.02332 Å respectively. The deviations might have been caused by differential composition and some shift of lines due to absorption. As the greatest weight was placed on the values of Table 1, the most probable value for Sample I was considered to be $a_{25} = 3.0240 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ (with systematic errors included), although the precision of determination of the constant from separate samples was 5 times as high.

Using this value, the calculated x-ray density^{9,10} for 2 atoms per unit cell is $6.117 \pm 0.002 \text{ g cm.}^{-3}$ at 25°C.

⁹ E. R. COHEN and J. W. M. DU MOND, Physic. Rev. **98** (1955) 1128.

¹⁰ M. E. STRAUMANIS, Physic. Rev. **95** (1954) 566.

Sample II. The lattice parameter and the expansion coefficient of the wire was determined exactly in the same way. Instead of a table a graph is given (Fig. 3) showing the thermal expansion of the lattice. Disregarding the point at 51°, which departs because of some

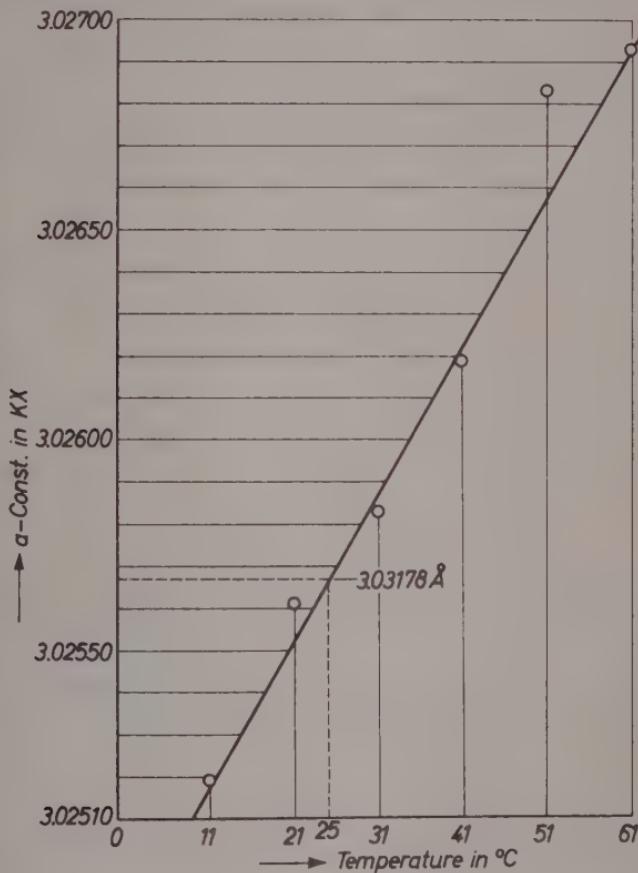


Fig. 3. Thermal expansion of the vanadium lattice. Sample II; wire. Each point - average of 2 measurements

unknown reasons from the straight line, the expansion coefficient from the remaining points was calculated: $\alpha = 11.57 \cdot 10^{-6}$. This value is slightly larger than that obtained for the chips. The lattice parameter, reduced to 25°C. was: $a_{25} = 3.03183 \pm 0.00005$ Å. It shows an expansion of the lattice due to increased concentration of impurities.

Discussion

Table 2 lists values of physical data reported for vanadium.

Table 2. *Some physical constants of vanadium*

a	$(^{\circ}\text{C.})^{-1} \cdot 10^6$	Density		Reference
		Obs.	Calc.	
$3.0338 \pm 0.0003 \text{ kX.}$	—	—	6.015	NEUBURGER ¹¹ , 1936
$3.024 \text{ kX. (99.55\% V)}$	—	—	—	MATHEWSON et al. ¹² , 1936
3.025 kX.	—	—	—	VAN ARKEL ² , 1939
$3.0282 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ (30°C.)	—	—	—	BEATTY ¹³ , 1952
$3.0258 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ (30°C.)	—	—	—	SEYBOLT et al. ¹⁴ , 1953
—	$9.7 \pm 3 \cdot 10^{-6}$ $(^{\circ}\text{C.})^{-1} x\text{-ray (20}^{\circ}$ to $720^{\circ}\text{C.})$	—	—	SEYBOLT ¹⁵ , 1954
—	$8.95 \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C.})^{-1}$ dilatometer (200 to 1000°C.)	—	—	Research Labs, Electro Metallur- gical Co. ¹⁶ , 1954
—	—	6.11	—	GUREVICH and ORMONT ¹⁷ , 1957
$3.024 \pm 0.001 \text{ \AA}$	—	—	—	Present Work
$3.01794 \pm 0.00006 \text{ kX.}$	$8.96 \cdot 10^{-6}$ $(^{\circ}\text{C.})^{-1}$ or	—	6.117	
3.02409 \AA (25°C.)	(10 to 60°C.) (Sample I)	—	—	
$3.03183 \pm 0.00005 \text{ \AA}$	$11.57 \cdot 10^{-6}$ (Sample II)	—	—	

¹¹ M. C. NEUBURGER, *Z. Kristallogr.* **93** (1936) 314.

¹² C. H. MATHEWSON, E. SPIRE and C. H. SAMANS, Amer. Soc. Steel Treating **20** (1936) 357.

¹³ S. BEATTY, *J. Metals* **4** (1952) 987.

¹⁴ A. U. SEYBOLT and H. T. SUMSION, *J. Metals* **5** (1953) 292.

¹⁵ A. U. SEYBOLT, From "Rare Metals Handbook", p. 593. Reinhold, New York 1954.

¹⁶ Research Laboratories, Electro Metallurgical Co., From "Rare Metals Handbook", p. 593. Reinhold, New York 1954.

¹⁷ M. A. GUREVICH and B. F. ORMONT, *Fiz. Metal. Metallov.* **4** (1957) 112.

The value obtained by NEUBURGER, $a = 3.0338 \pm 0.0003$ kX, is the highest value reported and is the one usually quoted in the standard reference tables. The vanadium used by NEUBURGER was prepared by DÖRING and GEILER¹⁸ by the reduction of vanadium trichloride with hydrogen. Although the claim was made that the metal was oxygen free, nothing was stated concerning the amount of hydrogen dissolved in the metal which in appreciable quantities would expand the lattice.

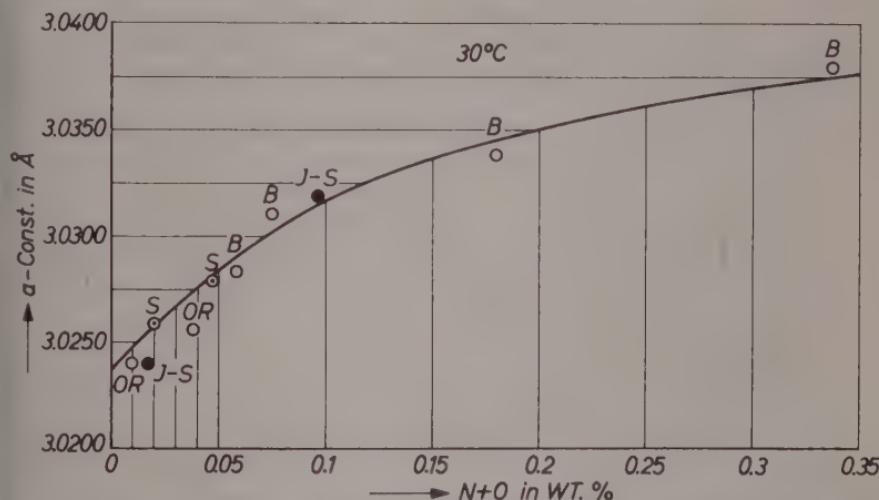


Fig. 4. Increase in lattice parameter of vanadium with increasing oxygen and nitrogen content (in weight %). Constants at 30°C. B-BEATTY's, OR-ORMONT's, S-SEYBOLT's and J — S the present authors constants

The work of BEATTY¹³ is interesting in that he noted the effect of increasing oxygen and nitrogen content on the lattice parameter and hardness of the metal. An increase in these impurities increased the hardness and expanded the lattice contrary to the statements of NEUBURGER. The results were similar to those found with titanium.

BEATTY determined the lattice parameter from four samples of different nitrogen and oxygen contents. Fig. 4 shows a plot of his values, as well as the constants obtained by others, against the nitrogen and oxygen content (in wt. %). When extrapolated to 0% nitrogen and oxygen, a value below 3.024 Å is obtained, which agrees very well with a recent determination of GUREVICH and ORMONT

¹⁸ T. DÖRING und J. GEILER, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934) 56.

(3.024 ± 0.001 Å, temperature not given). Although a spectroscopically pure material was claimed by these authors, it still may have contained some dissolved oxygen and nitrogen. Therefore, in Fig. 4 this material is shown as containing 0.01% of the gases.

Of course, a few points between 0 and 0.02% would be necessary to attach any real significance to the value of 3.024 ± 0.0003 Å. Nevertheless, the work does show a decided decrease in the lattice parameter with decreasing oxygen and nitrogen content. The influence of carbon and hydrogen is still not known.

Later work by SEYBOLT and SUMSION¹⁴ on vanadium oxygen solid solutions using COHEN's method¹⁹ resulted in a high value for $a = 3.0258 \pm 0.0001$ Å for iodide metal having a combined oxygen and nitrogen content of 0.02 wt.%. However a high value of the constant results in applying COHEN's method⁶. Furthermore the sample was annealed in a vanadium foil-lined, evacuated fused silica tube at 600°C. for 50 hours and water quenched. Despite all these precautions, it is likely that some small amounts of oxygen were taken up by the vanadium sample.

Referring again to Fig. 4, the present value of a_{25} at $(N_2 + O_2) = 0.017$ is in very good agreement with ORMONT's value of 3.024 Å. The constants obtained with sample II are right on the curve. Both of these values suggest that the present measurements are correct and that the lattice parameter of purest vanadium should be slightly below 3.0240 Å. It is also possible that the samples of BEATTY and of SEYBOLT contained more oxygen (see above) or our sample was purer than listed. However, the average linear expansion coefficient of $8.96 \cdot 10^{-6} (\text{°C.})^{-1}$, sample I, is in good agreement with that of SEYBOLT.

The authors are grateful to Dr. B. W. GONSER of Battelle Memorial Institute and Mr. T. R. EVANS of the Union Carbide Metals Co. for the samples of vanadium and their analysis, and to D. E. KNOBLOCK and P. B. RAO for their assistance. The support of the National Science Foundation (NSF Project G2585) is acknowledged.

¹⁹ M. U. COHEN, Rev. sci. Instruments 6 (1935) 68.

Buchbesprechungen

Solid State Physics. Herausgegeben von M. DÉSIRANT und J. L. MICHELS. Volume 1 Semiconductors, Part 1. Academic Press, London and New York 1960. Preis DM 69,—.

Das Gesamtwerk besteht aus vier Bänden: Semiconductors 1 und 2, Magnetic and Optical Properties 1 und 2. Das Werk ist eine Zusammenstellung der auf der Konferenz über „Festkörperphysik in der Elektronik und Nachrichtentechnik“ in Brüssel im Juni 1958 gehaltenen Referate. Der erste Band enthält die physikalischen und technischen Eigenschaften der Halbleiter, im wesentlichen Germanium und Silizium, während im zweiten die Verbandshalbleiter (III-V-Verbindungen usw.) behandelt werden, sowie technische Anwendungen, Transistoren, Gleichrichter usw. Die Vorträge im ersten Band sind unter den Überschriften: Preparations of Semiconductors and applied Problems, Properties of Semiconductors, Solid State Theory, Effects of Intense Electric Fields in Semiconductors, Noise in Semiconductors, Surface Phenomena zusammengefaßt. Der zweite Band enthält: Semiconductor Compounds, Semiconductor Applications, Semiconductor Devices, Semiconductor Power Rectifiers.

Es liegt in der Art einer solchen Zusammenstellung, daß sie ziemlich heterogen ist, sowohl in den Themen, als auch in den Ansprüchen, die an den Leser gestellt werden. So kann und will das Werk kein Lehrbuch sein. Vielmehr ist es ein Buch für den Fachmann auf dem Gebiet der Festkörperphysik und seiner technischen Anwendungen und soll den neuesten Stand dieser Wissenschaften vermitteln. Es gehört deshalb zu den Standardwerken auf seinem Gebiet und ist besonders für wissenschaftliche Bibliotheken sehr zu empfehlen.

W. Giith, Stuttgart

Elements of the Kinetic Theory of Gases. Von E. A. GUGGENHEIM. Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris 1960. XII und 92 Seiten mit 9 Abbildungen. Preis 17s 6d.

Dieser erste Band einer Gesamtdarstellung der kinetischen Gastheorie ist zugleich ein Teilband einer von E. A. GUGGENHEIM und J. E. MAYER herausgegebenen Enzyklopädie der physikalischen Chemie (The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics).

Der Praktiker benötigt oft — z. B. bei reaktionskinetischen Versuchen — die maßgebenden Beziehungen für die Stoßzahlen in reinem Gasen und Gasgemischen als Funktion der Molekel-Querschnitte, der Temperatur oder auch der Geschwindigkeit der Stoßpartner usw. Diese Relationen, die zwar zum klassischen Bestand der elementaren Gastheorie gehören, muß man sich in vielen Fällen aus den verschiedensten Quellen zusammensuchen oder — was

doch recht zeitraubend ist — sich selbst aus den üblichen Verteilungsgesetzen herleiten. Das große Verdienst des Autors ist es, hier auf wenigen Seiten alle erforderlichen Relationen knapp abgeleitet und so zusammengestellt zu haben, daß der Benutzer rasch die jeweils gewünschte Formel zu finden vermag.

Die letzten beiden Kapitel bringen Betrachtungen über den Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte auf die thermischen und kalorischen Eigenschaften von Gasen und Kondensaten. Der Fall des festen und gasförmigen Argons wird als Modellfall recht eingehend behandelt, wobei für das Potential der zwischenmolekularen Kräfte ein im Prinzip 5konstantiger Ansatz gemacht wird, der sich dem üblichen LENNARD-JONES-Ansatz mit 3 wählbaren Konstanten als überlegen erweist. Die Darlegungen in diesen Teilen zeigen jedenfalls, daß die Annahme der Gültigkeit des r^{-6} -Potentials für die Anziehungskräfte bis zum Gleichgewichtsabstand — Potentialminimum — leicht zu Diskrepanzen mit der Erfahrung führt. Die Annahme noch rascher mit der Entfernung abfallender Kräfte wird hier jedenfalls recht zwingend dargetan.

Dieser Enzyklopädieband kann allen auf dem Gebiete der Kinetik arbeitenden Forschern bestens empfohlen werden.

Kl. Schäfer

Gas Chromatography Abstracts 1958. References to the end of 1958. Herausgegeben von C. E. H. KNAPMAN und C. G. SCOTT. Butterworths Scientific Publ., London 1960. Preis 42 sh.

Die englische Gas Chromatography Discussion Group, die der Hydrocarbon Research Group des Institute of Petroleum, London, angeschlossen ist, pflegt seit Jahren einen intensiven Austausch wissenschaftlicher und praktischer Erfahrungen auf dem Gebiet der Gaschromatographie. Seit 1956 veranstaltete sie drei große Arbeitstagungen, in London, Amsterdam und Edinburgh, deren Vorträge stets für die Fortschritte dieses neuen analytischen Arbeitsgebietes entscheidend waren. Mit der vorliegenden Monographie „Gas Chromatography Abstracts 1958“ erfüllt die Discussion Group einen Wunsch aller derer, die an den physikalisch-chemischen Grundlagen dieser Arbeitsmethode arbeiten. Die Literatur seit der Arbeit von A. T. JAMES und A. I. P. MARTIN, in der sie im Biochemical Journal 1952 die gaschromatographische Methode in ihrer analytischen Bedeutung an der Analyse von Fettsäuren aufzeigten, ist bis einschließlich zum Jahre 1958 weitgehend vollständig mit 1468 Kurzreferaten erfaßt. Die Referate sind nach den Autoren alphabetisch geordnet. Ein systematisches Sachverzeichnis erschließt den Inhalt der zitierten Arbeiten nach physikalisch-chemischen Grundlagen, apparativen und meßtechnischen Fortschritten, sowie nach Füllmaterialien der Trennsäulen, Art der Analysenproben und schließlich speziellen Anwendungen und Entwicklungen der Gaschromatographie. Die Abschnitte über Trennsäulen und Analysenproben geben für den Analytiker eine sehr wertvolle Übersicht der veröffentlichten analytischen Möglichkeiten der Gaschromatographie, der Abschnitt über die Grundlagen vermittelt eine umfassende Übersicht über die physikalisch-chemischen Probleme, aber auch meßtechnischen Möglichkeiten, die in der noch jungen analytischen Methode liegen.

Kienitz

Der Verdampfungskoeffizient des flüssigen und festen Quecksilbers in der Nähe des Gefrierpunktes

Von

KURT NEUMANN und BERNHARD RAMOLLA*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Gießen

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. Februar 1961)

Zusammenfassung

Für flüssiges Quecksilber wird in Übereinstimmung mit anderen Autoren ein Verdampfungskoeffizient $\alpha = 1$ gefunden. Feste Einkristalltropfen verdampfen dagegen mit einer höheren Geschwindigkeit als der Stoßzahl des Gleichgewichtsdampfes entspricht, so daß α den Wert 1 überschreitet, und zwar um so mehr, je größer die Untersättigung ist. Als Ursache wird eine Erhöhung der freien Energie der verdampfenden Oberfläche infolge starker Aufrauhung vermutet.

Einleitung

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird zweckmäßig durch den sogenannten effektiven Verdampfungskoeffizienten α beschrieben. Hierunter versteht man das Verhältnis der Zahl der pro cm^2 und sec tatsächlich verdampfenden Moleküle zu der maximal möglichen, die durch

$$\dot{n} = (2\pi mk)^{-1/2} \left(\frac{p_s}{\sqrt{T_s}} - \frac{p_l}{\sqrt{T_l}} \right) \quad (1)$$

gegeben ist, wobei m die Molekülmasse, k die BOLTZMANNSCHE Konstante, p_s der Sättigungsdruck an der verdampfenden Oberfläche von der Temperatur T_s und p_l der Druck des umgebenden Dampfes von der Temperatur T_l bedeuten.

Beim Verdampfen fester Körper erfolgt nach M. VOLMER¹ der Übertritt der Moleküle von dem Kristallgitter in die Gasphase in

* Zugleich Dissertation von B. RAMOLLA, Justus Liebig-Universität Gießen.

¹ M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Verlag Steinkopff, Berlin 1939.

mehreren Teilschritten, von der Halbkristallage an die Stufe, von der Stufe auf die Fläche und von der Fläche in den Dampfraum. Bei einem homöopolaren Idealkristall sollten im Fall kleiner Untersättigungen die Netzebenen vom Rand her aufgerollt werden. Neuerdings haben J. P. HIRTH und G. M. POUND² diesen Mechanismus durchgerechnet mit dem Ergebnis, daß ein Verdampfungskoeffizient von der Größe

$$\alpha = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left(\frac{p_t}{p_s} \right) \quad (2)$$

resultieren sollte. In Wirklichkeit wurden bisher bei einfachen Verdampfungsprozessen (d. h. solchen, die nicht mit irgendwelchen chemischen Umwandlungen verknüpft sind) stets höhere Werte gemessen. Daraus muß man schließen, daß der Abbau nicht nur vom Rand her, sondern auch aus den Kristallflächen heraus erfolgte, sei es infolge zweidimensionaler Hohlkeimbildung (wegen zu starker Untersättigung) oder durch das Vorhandensein von Versetzungen. An verdampfenden Kaliumeinkristallkugeln wurden von F. HOCK und K. NEUMANN³ bei großen Untersättigungen sogar Verdampfungskoeffizienten größer als eins gefunden. Sie führten diesen Befund auf eine so starke stationäre Aufrauhung der verdampfenden Oberfläche zurück, daß ihre freie Energie gegenüber der Gleichgewichtsgestalt merklich erhöht wird. Flüssige Kaliumtropfen verdampfen dagegen⁴ genau mit der maximalen Verdampfungsgeschwindigkeit, d. h. mit $\alpha = 1$. Letzteres gilt nach früheren Messungen von KNUDSEN⁵ sowie VOLMER und ESTERMANN⁶ auch für flüssiges Quecksilber.

In dieser Arbeit wurden Verdampfungsversuche an flüssigen und festen Quecksilbertröpfchen in der Nähe des Schmelzpunktes bei verschiedenen großen Untersättigungen ausgeführt.

Meßmethode und Versuchsanordnung

Im Hochvakuum oder im Quecksilberdampf bekannter Untersättigung wurde ein an einem dünnen Platindraht hängender Quecksilbertropfen von 0,4 bis 0,8 mm Durchmesser verdampft und seine Größenabnahme mikrophotographisch verfolgt. Das Versuchs-

² J. P. HIRTH und G. M. POUND, J. chem. Physics **26** (1957) 1216.

³ F. HOCK und K. NEUMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 241.

⁴ K. NEUMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 215.

⁵ M. KNUDSEN, Ann. Physik **47** (1915) 697.

⁶ M. VOLMER und I. ESTERMANN, Z. Physik **7** (1921) 1.

gefäß ist in Abb. 1 dargestellt. Ein 8 mm langer und 0,1 mm dicker Platindraht *A* ist durch vorsichtiges Anschmelzen an dem einen Ende zu einer kleinen Platinkegel von etwa 0,2 mm Durchmesser verdickt, während das andere Ende in einer passenden axialen Bohrung am unteren Ende eines 37 mm langen und 1 mm dicken Platindrahtes *B* festgeklemmt ist. Dieser Draht *B* ist, 14 mm von dem unteren Ende entfernt, durch den inneren Boden eines doppelwandigen, becherförmigen Glasgefäßes von 70 mm Höhe und 38 mm innerem Durchmesser eingeschmolzen. Die äußere Glaswand dieses Dewarbechers verengt sich nach unten zu einem Trichter *C*, dessen kreisförmige Öffnung einen Durchmesser von 0,8 mm hat. Durch diese Öffnung ragt der dünne Platindraht 5 mm weit in das Verdampfungsrohr *D* von 20 mm lichter Weite und 100 mm Länge frei hinein, ohne die Wandung zu berühren. Zum Füllen wurde das Verdampfungsgefäß bei *E* an eine Vakuumapparatur nach Abb. 2 angeschmolzen und das ganze vorsichtig mit warmer rauchender Salpetersäure und destilliertem Wasser gereinigt und dann getrocknet. Sehr sorgfältig gereinigtes Quecksilber wurde in die Destillationskugel *F* eingefüllt, die danach bei *G* zugeschmolzen wurde. Das Verdampfungsgefäß wurde jetzt

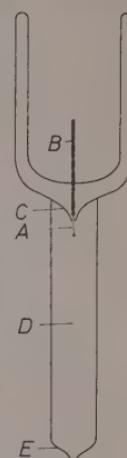


Abb. 1. Versuchsgefäß

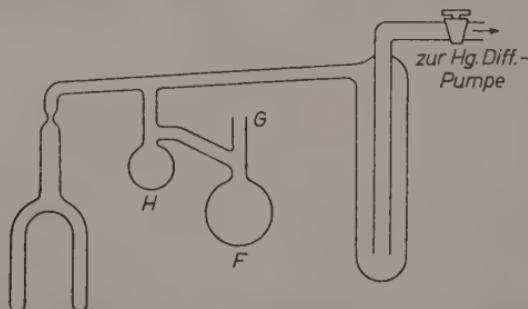


Abb. 2. Apparat zur Beschickung des Versuchsgefäßes mit Quecksilber

fünf Stunden in einem Röhrenofen bei einer Temperatur von 350 °C und laufender Pumpe im Hochvakuum ausgeheizt. Die Destillationskugel *H* und das zum Verdampfungsgefäß führende Glasrohr wurden mit leuchtender Gasflamme gefächelt. Sodann wurde bei weiterhin

laufender Hochvakuumpumpe ein Teil des Quecksilbers aus der Destillationskugel *F* in die Kugel *H* destilliert. Schließlich wurden etwa $0,5 \text{ cm}^3$ Quecksilber von der Destillationskugel *H* in das inzwischen auf Zimmertemperatur abgekühlte Verdampfungsgefäß destilliert und dieses nach letztmaliger Kontrolle des Vakums abgeschmolzen. Damit war das Verdampfungsgefäß versuchsfertig.

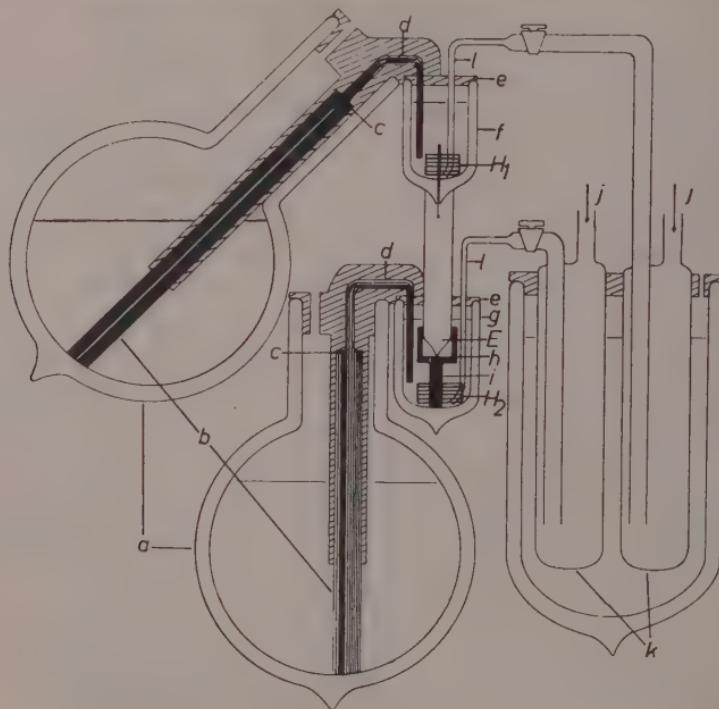


Abb. 3. Versuchsaufbau

Zur Durchführung von Verdampfungsversuchen bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes von Quecksilber war es notwendig, den Platindraht *B* und das Quecksilberreservoir *E* (Abb. 1) des Versuchsgefäßes auf verschiedene Temperaturen zwischen -20°C und -80°C in kurzer Zeit einzustellen und diese Temperaturen mehrere Wochen lang genügend konstant zu halten. Außerdem mußte der am Platinkügelchen des Verdampfungsgefäßes hängende Quecksilbertropfen während des Versuches mit dem Mikroskop beobachtet werden können. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3 dargestellt. In zwei kugelförmigen, verspiegelten Dewargefäßen *a* von je 5 Liter Inhalt stand

auf dem Boden je ein 39 cm langer zylindrischer Kupferstab *b* von 1,7 cm Durchmesser. In jedem der Stäbe war am oberen Ende bei *c* in einer axialen Bohrung ein dünnerer Kupferstab *d* eingelötet, welcher von *c* aus auf 8 cm Länge einen Durchmesser von 0,7 cm hatte und weitere 7 cm nur noch 0,4 cm dick war. Diese Kupferstäbe *d* waren so gebogen, daß der eine mit seinem dünneren Ende durch einen Deckel *e* aus Trogamid in den becherförmigen Ansatz *f* des Versuchsgefäßes, der andere in das Dewargefäß *g* tief eintauchte. Das ver- spiegelte Dewargefäß *g* (mit Sehschlitz) hatte einen inneren Durch- messer von 5 cm und eine Höhe von 8 cm. Das untere Ende des Ver- suchsgefäßes mit dem Quecksilberreservoir *E* befand sich in einem Messing-Hohlzylinder *h*. Unten am Hohlzylinder war ein Kupferstab *i* (Länge: 5 cm, Durchmesser: 1 cm) angelötet, der auf dem Boden des Dewargefäßes *g* stand. Das Isoliermaterial um die Kupferstäbe *b* und *d* und die Deckel der Dewargefäße *a* bestanden aus Kork, der mit einer Lackschicht überzogen wurde. Die Dewargefäße *a* wurden mit flüssiger Luft gefüllt. Die Badflüssigkeiten in den Dewargefäßen *f* und *g* be- standen aus einem Gemisch von 50,6% Chloroform und 49,4% Tetra- chlorkohlenstoff⁷. Zur Rührung perlte ein dünner Luftstrom hindurch. Die Luft *j* wurde von Membran-Luftpumpen gefördert und in Kühl- fallen *k*, die von flüssiger Luft umgeben waren, gereinigt. Durch 1 mm weite Polyäthylenschlüche *l* gelangte die gereinigte Luft auf den Boden der Dewargefäße *f* und *g* und perlte durch die Flüssigkeit, die so in rasche, unregelmäßige Bewegung versetzt wurde. Die Wärme- ableitung durch die Kupferstäbe *d* war so intensiv, daß die Bad- flüssigkeiten in den Dewargefäßen *f* und *g* in 10 Minuten von +20°C auf -80°C abgekühlt wurden. Zur Einstellung und Aufrechterhaltung der gewählten Versuchstemperaturen dienten auf dem Boden der Dewargefäße liegende Heizungen *H*₁ und *H*₂ aus 0,1 mm dicken und 5 m langen, seideumsponnenen Isotandrähten, die auf Glasringe gewickelt waren. Eine elektronische Regelung steuerte kontinuierlich den Heizstrom derart, daß die eingestellten Temperaturen in den Dewargefäßen erhalten blieben. Die Messung der Badtemperaturen *T*₁ und *T*₂ erfolgte mit Hilfe von Kupfer-Isotan-Thermoelementen. Jedes von ihnen bestand aus vier 30 cm langen und 0,12 cm dicken lackierten Kupferdrähten und drei seideumsponnenen, 0,1 mm dicken Isotandrähten, die abwechselnd hintereinander geschaltet waren. Die zweiten Lötstellen der Thermoelemente befanden sich in einem

⁷ Handbuch der Experimentalphysik IX (1929) 36.

Dewargefäß mit schmelzendem Eis aus destilliertem Wasser. Die entstehenden Thermospannungen U_{T_1} und U_{T_2} konnten in zwei Kompen-sationsschaltungen gleichzeitig gemessen werden.

Die Schaltung ist im oberen Teil der Abb. 4 dargestellt. Zur Messung von U_{T_1} schließt man die Schalter S_2 , S_4 und S_5 und verändert den Stöpselwiderstand R_3 (0 bis 1000 Ω), so daß der Ausschlag des Spiegelgalvanometers G_1 Null wird. Ebenso wird die EMK des zweiten Thermoelements nach Schließen der Schalter S_5 , S_7 und S_6 mit dem Kompen-sationswiderstand R_6 (0 bis 1000 Ω) sowie dem Spiegelgalvanometer G_2 als Nullinstrument gemessen. Die Akku-mulatorspannung U kann mit einem Weston-Normalelement U_N verglichen werden, wenn man die Schalter S_1 , S_3 und kurzzeitig S_8 schließt und den Stöpselwiderstand R_3 so verändert, daß der Ausschlag des Galvanometers G_1 Null wird.

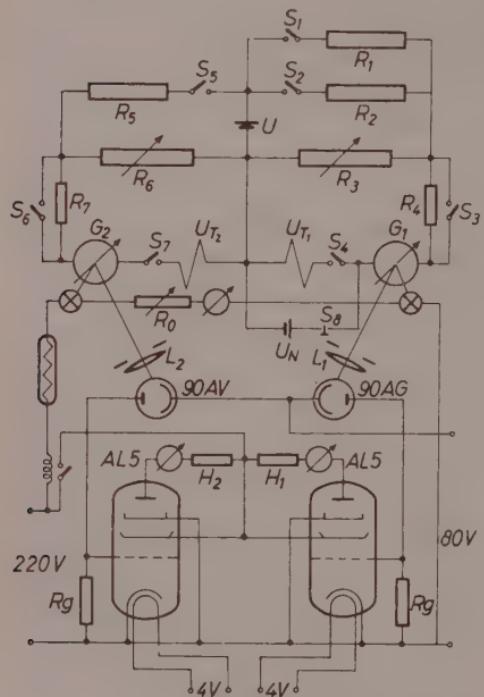


Abb. 4. Schaltung der Temperaturregelung

Schaltung durch Aufnahme der Schmelzdiagramme von Quecksilber (Schmelzpunkt $-38,9^{\circ}\text{C}$), Chlorbenzol ($-45,5^{\circ}\text{C}$), Chloroform ($-63,7^{\circ}\text{C}$) und Toluol ($-95,0^{\circ}\text{C}$).

In Abb. 4 ist auch die Schaltung der Heizstromregelung dar- gestellt. Die Kathoden zweier Photoröhren 90AV und 90AG sind mit- einander verbunden. Die Anoden der Photoröhren liegen am Steuer- gitter je einer Leistungspentode AL5. Ein Widerstand R_g (12 M Ω) überbrückt Steuergitter und Kathode jeder der Pentoden. Die Ka- thoden dieser beiden Röhren sind miteinander und mit den Brems- gittern verbunden. Die Schirmgitter haben miteinander Kontakt.

Die Eichung der Thermo- elemente geschah in derselben

Zwischen Schirmgitter und Anode jeder der Pentoden sind je ein Amperemeter und die Heizwicklungen H_1 bzw. H_2 in den Temperaturbädern hintereinandergeschaltet. Zwischen den Kathoden und den Schirmgittern der Pentoden liegt eine Gleichspannung von 220 Volt, zwischen den Kathoden der Photoröhren und den Kathoden der Pentoden eine solche von 80 Volt. Aus dem Gleichstromnetz von 220 Volt wird auch der Stromkreis mit den 6 Volt-Glühlämpchen der Spiegelgalvanometer G_1 und G_2 gespeist. Mit den Glühlämpchen sind in diesem Stromkreis ein Amperemeter, ein Schiebewiderstand R_0 (0 bis 200 Ω), ein Schaltschütz sowie zwei parallelgeschaltete Eisenwasserstoffwiderstände (Osram Gr. Nr. 9911) als Stromstabilisator in Reihe geschaltet. Der Schaltschütz ist so eingebaut, daß er den Anodenstrom der Pentoden unterbricht, wenn ein Glühlämpchen durchbrennt. Wird nun die Temperatur eines der Bäder — etwa T_1 — tiefer als es dem eingestellten Kompensationswiderstand R_3 entspricht, so bewegt sich die Lichtmarke des Galvanometers derart, daß durch die Sammellinse L_1 weniger Licht auf die Photoröhre 90AG geworfen wird. Der Photostrom wird kleiner und die Spannung am Steuergitter der entsprechenden Pentode weniger negativ. Folglich wird der Anodenstrom größer und damit auch die Leistung der Heizwicklung im Dewargefäß. Zeigt das Galvanometer eine zu hohe Temperatur an, so wird der Photostrom größer und die Heizleistung kleiner. Die Lichtmarken der Galvanometer G_1 und G_2 , die die in den Dewargefäßen auftretenden Temperaturschwankungen anzeigen, konnten gleichzeitig auch auf einem Projektionsschirm beobachtet werden. Während der Verdampfungsversuche wurde alle vier Stunden eine Kontrolle der Nullage der Galvanometer und der Akkumulatorspannung U durchgeführt.

Die maximalen Temperaturschwankungen um die eingestellte Temperatur betrugen $0,3^\circ$, bei den später beschriebenen Schmelzversuchen nur $0,1^\circ$.

Die Temperatur T_1 im Dewargefäß des Verdampfungsgefäßes bestimmt die Temperatur des Quecksilbertropfens am Platinkügelchen, doch ist die Temperatur T_s an der Oberfläche des Tropfens verschieden von T_1 . Die sich einstellende Temperaturdifferenz setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste röhrt von der verbrauchten Verdampfungswärme her. Er läßt sich aus der gemessenen Verdampfungs geschwindigkeit einerseits und der Wärmeleitzahl und den Dimensionen der hintereinandergeschalteten Platindrähte mit ausreichender

Genauigkeit berechnen; die Abkühlung ist bei den Verdampfungs-temperaturen stets kleiner als $0,01^\circ$ und kann damit gegenüber den Temperaturschwankungen in der Flüssigkeit vernachlässigt werden.

Sehr wohl zu berücksichtigen ist aber die Wärmeeinstrahlung auf den Quecksilbertropfen und die Platindrähte von den umgebenden Glaswänden her. Der Trichter C und der obere Teil des Verdampfungsrohres D (vgl. Abb. 1 und 3) befinden sich praktisch auf Zimmertemperatur T_z . Dadurch wird dem Quecksilbertropfen sekundlich die Wärmemenge

$$\sigma_{Hg} \cdot (T_z^4 - T_s^4) \cdot O_{Tr}, \quad (3)$$

zugestrahlt, wenn σ_{Hg} die Strahlungskonstante, T_s die Temperatur und O_{Tr} die Oberfläche des Tropfens bedeuten. Dieser Wärmestrom wird durch die hintereinandergeschalteten beiden Platindrähte verschiedener Dicke in das Bad T_1 abgeleitet, zugleich mit der in der Zeiteinheit auf ihren Oberflächen eingestrahlten Wärme. Bedeuten x die Entfernung von der Einschmelzstelle, λ_{Pt} und σ_{Pt} Wärmeleitzahl und Strahlungskonstante der Platindrähte, so gilt für jedes Drahtelement von der Länge dx , dem Querschnitt q und dem Umfang U die stationäre Wärmebilanz

$$-\lambda_{Pt} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \cdot q \cdot dx = \sigma_{Pt} \cdot (T_z^4 - T^4) \cdot U \cdot dx. \quad (4)$$

L und $2R$ seien Länge und Durchmesser des dicken, l und $2r$ die entsprechenden Maße des dünnen Platindrähtes. Dann gelten folgende Randbedingungen:

Für

$$x = L + l \quad \text{ist} \quad T_{x=L+l} = T_s \quad (5)$$

(der Wärmeleitungswiderstand des Tropfens kann vernachlässigt werden), sowie

$$\lambda_{Pt} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L+l} \cdot \pi r^2 = \sigma_{Hg} (T_z^4 - T_s^4) O_{Tr}. \quad (6)$$

Ebenso gilt für den dicken Draht kurz vor $x = L$ angenähert

$$\begin{aligned} \lambda_{Pt} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L} \cdot \pi R^2 &\approx \sigma'_{Pt} \int_{x=L}^{x=L+l} (T_z^4 - T^4) \cdot 2\pi r dx \\ &\quad + \sigma_{Hg} \cdot (T_z^4 - T_s^4) \cdot O_{Tr}. \end{aligned} \quad (7)$$

Schließlich ist

$$T_{x=0} = T_1. \quad (8)$$

Weiter unten wird gezeigt, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Übertemperatur $T_s - T_1$ des Tropfens gegen das Temperaturbad T_1 nicht mehr als etwa 5% der gesamten für die Strahlung maßgebenden Temperaturdifferenz $T_z - T_1$ beträgt. Wegen $T_s > T > T_1$ gilt dies auch für die Temperatur an jeder Stelle der Platin-drähte. Unter diesen Umständen kann man in ausreichender Näherung in den Klammerausdrücken für die Strahlung ($T_z^4 - T_s^4$) bzw. ($T_z^4 - T^4$) überall T und T_s durch T_1 ersetzen. Das Gleichungssystem läßt sich dann elementar lösen, und man erhält für die gesuchte Übertemperatur an der Tropfenoberfläche

$$T_s - T_1 = (A + B \cdot O_{Tr}) (T_z^4 - T_1^4) \quad (9)$$

mit

$$A = \frac{\sigma_{Pt}}{\lambda_{Pt}} \left(\frac{L^2}{R} + \frac{l^2}{r} + 2 \frac{Llr}{R^2} \right) \quad (10)$$

und

$$B = \frac{\sigma_{Hg}}{\pi \lambda_{Pt}} \left(\frac{L}{R^2} + \frac{l}{r^2} \right). \quad (11)$$

Das Gesamtemissionsvermögen des Quecksilbers $\frac{\sigma_{Hg}}{\sigma_{schwarz}}$ beträgt nach Angabe des National Bureau of Standards⁸ 0,12 bei 100 °C und 0,10 bei 25 °C. Für unsere Versuchstemperatur von ca. -40 °C schätzen wir 0,09. Das Wärmeleitvermögen des Platins ist $\lambda_{Pt} = 0,17 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$. Mit $\sigma_{schwarz} = 1,35 \cdot 10^{-12} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4}$ und den Drahtabmessungen $L = 1,4 \text{ cm}$, $R = 0,05 \text{ cm}$ sowie $l = 0,8 \text{ cm}$, $r = 0,005 \text{ cm}$ ergibt sich aus Gl.(11)

$$B = 0,75 \cdot 10^{-8} \text{ Grad}^{-3} \cdot \text{cm}^{-2}. \quad (12)$$

Die Berechnung der Konstante A aus Gl.(10) ist dagegen nicht ohne weiteres möglich. Durch den Quecksilberdampf wird nämlich die Oberfläche der Platindrähte aufgerauht und nimmt nach kurzer Zeit ein mattschwarzes Aussehen an. Dadurch kann das totale Emissionsvermögen um ein Mehrfaches gegenüber demjenigen des blanken Platins ansteigen. Deswegen haben wir versucht, die Übertemperatur $T_s - T_1$ für $T_s = T_{Smp} = 234,3^\circ\text{K}$ (bzw. $\vartheta_{Smp} = -38,9^\circ\text{C}$), den Schmelzpunkt des Quecksilbers, experimentell zu bestimmen und daraus die Konstante A (bzw. σ_{Pt}) zu ermitteln.

⁸ Handbook of Chemistry and Physics, 41. Ed. 2959.

Hierzu wurde die zum Aufschmelzen eines vorher eingefrorenen Quecksilbertropfens erforderliche Zeit t bei verschiedenen Temperaturen T_1 der Badflüssigkeit gemessen:

Badtemperatur ϑ_1	$-38,9^{\circ}\text{C}$	$-40,56^{\circ}\text{C}$	$-41,0^{\circ}\text{C}$	$-41,18^{\circ}\text{C}$
Schmelzzeit t	14 min	58 min	$3\frac{1}{2}$ h	(> 5 h).

Trägt man die ϑ_1 - und t -Werte gegeneinander auf (Abb. 5), so kann man die Kurve recht gut auf $t \rightarrow \infty$ extrapoliieren und erhält $\vartheta_1 = -(41,1 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ für $\vartheta_s = -38,9^{\circ}\text{C}$. Tatsächlich war bei der

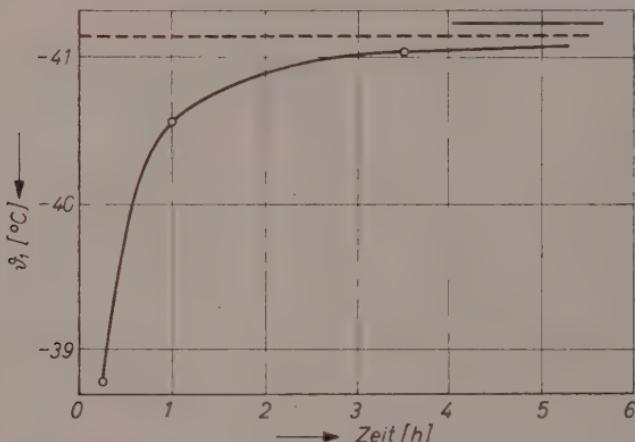


Abb. 5. Zur Ermittlung der wahren Tropfentemperatur; vgl. im Text

Badtemperatur $-41,18^{\circ}\text{C}$ nach 5 Stunden noch keine Spur eines Schmelzens zu bemerken. Die Außentemperatur ϑ_s betrug bei diesen Messungen 25°C . Die Tropfenoberfläche war $0,039 \text{ cm}^2$.

Durch Einsetzen der entsprechenden absoluten Temperaturen in Gl. (9) ergibt sich nunmehr

$$A = 1,51 \cdot 10^{-10} \text{ Grad}^{-3}. \quad (13)$$

Dies entspricht nach Gl. (10) einem Emissionsvermögen $\frac{\sigma_{Pt}}{\sigma_{schwarz}} = 0,11$ gegenüber 0,037 für blankes Platin bei 25°C .

Statt der graphischen Extrapolation der ϑ_1 , t -Kurve kann man auch folgende Überlegung anstellen: Bei den Schmelzversuchen ist sowohl T_1 als auch T_s bekannt. Die eingestrahlte Wärme wird aber nicht restlos in das Bad T_1 abgeleitet, sondern teilweise zum Aufschmelzen des Tropfens verbraucht. Die sekundlich verbrauchte Schmelzwärme ist $\frac{m \cdot q_{sm}}{t_{sm}}$, wenn m die Masse des Quecksilbertropfens, q_{sm} die

Schmelzwärme pro Gramm und t_{Sm} die gemessene Aufschmelzzeit ist. Dieser Betrag ist somit in den Randbedingungsgleichungen (6) und (7) auf der rechten Seite abzuziehen. Statt Gl.(9) ergibt sich dann mit $T_s = T_{Smp} = 234,3^\circ\text{K}$, dem Schmelzpunkt des Quecksilbers,

$$T_{Smp} - T_1 = (A + BO_{Tr}) (T_z^4 - T_1^4) - \frac{1}{\pi \lambda_{Pt}} \left(\frac{L}{R^2} + \frac{l}{r^3} \right) \frac{m \cdot \eta_{Sm}}{t_{Sm}} . \quad (14)$$

Die Konstanten A und B sind mit denen der Gl.(9) identisch.

In Gl.(14) ist alles bekannt bis auf A bzw. σ_{Pt} (Gl.(10)). Eine experimentelle Unsicherheit liegt freilich darin, daß es schwer ist, genau zu sagen, wann der Tropfen wirklich restlos geschmolzen ist, also t_{Sm} genau anzugeben. Wenn wir aber die Badtemperatur T_1 so wählen, daß die Aufschmelzzeit t_{Sm} recht groß wird, so spielt das Aufschmelzglied, d. h. der Subtrahend in Gl.(14), nur noch die Rolle einer ziemlich geringen Korrektur. Bei dem Schmelzversuch bei $\vartheta_1 = -41,0^\circ\text{C}$ war die Aufschmelzzeit $t_{Sm} = 3,5 \text{ h} = 1,26 \cdot 10^4 \text{ sec}$. Die Oberfläche des annähernd kugelförmigen Tropfens betrug $O_{Tr} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$, sein Volumen $v = 0,72 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$, seine Masse $m = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$. Die Schmelzwärme des Quecksilbers beträgt $2,8 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$. Mit diesen Zahlen und den angegebenen Werten für A und B wird in Gl.(14) das erste Glied auf der rechten Seite gleich $2,2^\circ$, während der Subtrahend nur $0,1^\circ$ beträgt. Insgesamt liefert die Gl.(14) somit eine Temperaturdifferenz von $T_{Smp} - T_1 = 2,1^\circ\text{C}$ in Übereinstimmung mit dem eingestellten T_1 -Wert. Sollte der Tropfen in der angegebenen Zeit in Wirklichkeit nicht vollständig geschmolzen sein, könnte dies also höchstens einen Fehler von $0,1^\circ$ in der Temperaturkorrektur verursachen. Wir glauben daher, daß die aus den Gln.(9), (12) und (13) errechneten Temperaturen T_s des Quecksilbertropfens um nicht mehr als $\pm 0,2^\circ$ falsch sind.

Für die Berechnung des Verdampfungskoeffizienten α aus der gemessenen Verdampfungsgeschwindigkeit ist eine möglichst genaue Kenntnis der Dampfdrucke der Substanz erforderlich, besonders wenn α , wie bei Quecksilber zu erwarten ist, in der Nähe von 1 liegt. In fast allen neueren Tabellenwerken wird die im wesentlichen auf den Messungen von K. NEUMANN und E. VÖLKER⁹ zwischen 16°C und 70°C gegründete Interpolationsgleichung

$$\log p_{\text{Torr}} = -\frac{3332,7}{T} - 0,848 \log T + 10,5456 \quad (15)$$

⁹ K. NEUMANN und E. VÖLKER, Z. physik. Chem., Abt. A **161** (1932) 33.

bis -40°C extrapoliert. Nachdem diese Messungen innerhalb der Fehlergrenzen den statistischen (SACKURSchen) Wert für die Dampfdruckkonstante bestätigt haben, scheint es uns, vor allem bei noch tieferen Temperaturen, am besten, von der statistischen Dampfdruckkonstante auszugehen und die Dampfdruckformel mit Hilfe der tabellierten Enthalpie- und Entropiewerte des Kondensats aufzubauen:

$$\log p = -\frac{L_0}{4,573 \cdot T} + \frac{5}{2} \log T + \frac{1}{4,573 \cdot T} (H - H_0) - \frac{1}{4,573} (S - S_0) + i. \quad (16)$$

Hierin ist

$L_0 \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol}} \right]$ die Verdampfungswärme bei $T = 0^{\circ}\text{K}$,

$H - H_0 \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol}} \right]$ die thermische Enthalpie,

$S - S_0 \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol} \cdot \text{Grad}} \right]$ die thermische Entropie des Kondensats und

$i = 4,75$ (für p in Torr) die statistische Dampfdruckkonstante des Quecksilbers.

Die Werte von $H - H_0$ und $S - S_0$ können aus den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN¹⁰ entnommen werden. Aus der Interpolationsformel (15) von K. NEUMANN und E. VÖLKER erhält man für $T = 300^{\circ}\text{K}$ den Dampfdruck $p = 2,17 \cdot 10^{-3}$ Torr. Durch Einsetzen dieses Wertes in Gl.(16) ergibt sich $L_0 = 15427 \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$.

In Tab. 1 sind die nach den beiden Gln. (15) und (16) berechneten Dampfdrücke in Temperaturintervallen von 10° zwischen 210°K und 270°K einander gegenübergestellt.

Tabelle 1. Dampfdrücke des Quecksilbers in 10^{-6} Torr

$T^{\circ}\text{K}$	p_s nach Gl. 15	p_s nach Gl. 16	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 100$
270	138,2	139,8	1,2
260	47,8	48,8	2,0
250	15,2	15,6	2,5
240	4,37	4,49	2,7
230		1,15	
220		0,248	
210		0,0462	

¹⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Eg 2b (1931) 1239.

Die nach Gl.(16) berechneten Werte möchten wir als die zur Zeit vorhandenen Bestwerte ansehen.

Die bei den Versuchen eingestellte Dampfdruckdifferenz $p_s - p_i$ ist noch wegen des Strömungswiderstandes des Verdampfungsgefäßes zu korrigieren. Ein Tropfen habe die Oberfläche O_{Tr} , die Temperatur T_s und den Dampfdruck p_s . Zwischen dem Tropfen und dem auf T_1 gehaltenen Quecksilberreservoir (bzw. dem mit einem Quecksilberbelag überzogenen Teil des Glasrohres) durchströmt der Dampf ein warmes Rohrstück, wo keine Kondensation eintritt. Die pro Zeiteinheit durch das Rohr strömende Quecksilbermasse ist gleich der Verdampfungsgeschwindigkeit des Tropfens

$$\frac{dG}{dt} = \alpha \cdot (p_s - p_i') O_{Tr} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}, \quad (17)$$

wenn p_i' der am Ort des Tropfens tatsächlich vorhandene Druck im Dampfraum ist. Um diese Strömung im Rohr aufrechtzuerhalten, ist eine Druckdifferenz $p_i' - p_i$ erforderlich. Diese beträgt nach KNUDSEN¹¹ für ein Rohrstück von der Länge L und dem Radius r

$$p_i' - p_i = \Delta p = W \sqrt{\frac{kT}{m}} \frac{dG}{dt}, \quad W = \frac{3L}{4r^3 \sqrt{2\pi}}. \quad (18)$$

Aus den Gln.(17) und (18) ergibt sich (für $\alpha = 1$)

$$\frac{\Delta p}{p_s - p_i'} = \frac{3LO_{Tr}}{8\pi r^3}. \quad (19)$$

Bei den Versuchen lag diese Korrektur zwischen 0,01 und 0,02.

Die Herstellung der Meßtropfen erfolgte durch Destillation von Quecksilber aus dem Quecksilberreservoir an den Platindraht. Zunächst wurde das Verdampfungsgefäß 10 Stunden in einem Röhrenofen auf 40°C erwärmt, wobei das untere Ende E (Abb.1) aus dem Ofen herausragte und gekühlt wurde. Während dieser Zeit sammelte sich alles in dem Verdampfungsgefäß vorhandene Quecksilber im Quecksilberreservoir E . Dann wurde der Platindraht auf Temperaturen unter -100°C gekühlt und das Reservoir E auf etwa 30°C erwärmt. Innerhalb einer Stunde kondensierte ein dicker fester Quecksilberbelag an dem Platindraht, soweit dieser durch die Trichteröffnung in den Dampf hineinragte. Wurde die Temperatur des Platindrahtes nun über den Schmelzpunkt des Quecksilbers erhöht, so

¹¹ M. KNUDSEN, Ann. Physik 28 (1909) 75.

rutschte der schmelzende Quecksilberbelag bis zum Platinkügelchen am Draht herunter und bildete da einen schönen rotationssymmetrischen Tropfen. Dabei blieb der dünne Platindraht in seiner ganzen Länge von Quecksilber benetzt und zeigte ein glänzendes Aussehen. (Wenn man dagegen das Quecksilber bei Drahttemperaturen über $-38,9^{\circ}\text{C}$ destillierte, so bildeten sich eine größere Anzahl kleiner Tröpfchen am Draht, die sich nicht zu einem einzigen großen Tropfen am Platinkügelchen vereinigen ließen.) Bei den Verdampfungsversuchen wurde der Tropfen im Gegenlicht eines Elektronenblitzgerätes durch ein horizontal gestelltes Mikroskop bei etwa 50facher Vergrößerung mit einer Leitz-Makam-Aufsatzkamera in geeigneten Zeitabständen photographiert. Um die optische Verzerrung im zylindrischen Versuchsrohr zu ermitteln, wurde in einem Stück von dem gleichen Glasrohr eine geeichte Skala (Okularmikrometer) in der Mitte des Rohrquerschnittes längs und quer zur Rohrachse photographiert. So ergaben sich die Vergrößerungen längs und quer zur Rohrachse. Das Mikroskop blieb während des Versuches aufgebaut und eingestellt, so daß es bei der Messung nur feinreguliert zu werden brauchte.

Die Auswertung der Versuche

Die Zahl der pro Zeiteinheit von der Oberfläche eines Tropfens verdampfenden Moleküle ist gleich $\alpha \cdot O \cdot \dot{n}$, wenn α den Verdampfungskoeffizienten, O die jeweilige Größe der Tropfenoberfläche bedeutet und \dot{n} durch Gl. (1) gegeben ist. Durch Multiplikation mit dem Molekülvolumen im kondensierten Zustand $\frac{m}{\varrho}$ (m = Molekülmasse, ϱ = Dichte) ergibt sich die resultierende sekundliche Volumenabnahme. Frühere, analoge Versuche an verdampfenden Kaliumtropfen⁴ haben gezeigt, daß bei flüssigen Tropfen noch ein kapillares „Kriechen“ längs des dünnen Aufhängedrahtes mit anschließender Verdampfung eintreten kann: bei festen Tropfen könnte eine Oberflächendiffusion längs des Drahtes stattfinden. Der durch diese Effekte hervorgerufene zusätzliche Volumenverlust pro Zeiteinheit ist konstant und möge mit C bezeichnet werden. Die gesamte Volumenänderung des Tropfens in der Zeiteinheit ist daher

$$\frac{dV}{dt} = -\alpha \frac{O}{\varrho} \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\frac{p_s}{\sqrt{T_s}} + \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \right) + C, \quad (20)$$

wenn M das Molgewicht und R die molare Gaskonstante bedeuten. Die Integration dieser Gleichung von der Zeit $t = 0$ und dem Volumen V_0 bis zu der Zeit t und dem Volumen V_t ergibt

$$\frac{V_0 - V_t}{t} = \frac{\alpha}{\varrho} \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\frac{p_s}{\sqrt{T_s}} - \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \right) \frac{1}{t} \int_0^t O dt + C. \quad (21)$$

Trägt man die zu verschiedenen Zeiten aus den Meßwerten berechneten $\frac{V_0 - V_t}{t}$ Werte gegen $\frac{1}{t} \int_0^t O dt - \psi$ auf, so sollte nach Gl.(21) eine gerade Linie entstehen, aus deren Neigung der Verdampfungskoeffizient α berechnet werden kann. Wenn der Diffusionsstrom C gleich null ist, was sich bei allen Versuchen an festem Quecksilber ergab, geht die Gerade durch den Koordinatenursprung.

Zur Ermittlung von Volumen und Oberfläche wurden die Schattenrißaufnahmen in 10 bis 20 Streifen von gleicher Höhe h senkrecht zur Rotationsachse geteilt. Oberfläche und Volumen je zwei solcher Schichten wurden nach der SIMPSONSchen Regel berechnet und über die ganze Tropfenhöhe h summiert:

$$O = 2\pi \int_0^h \varrho \left[1 + \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right]^{1/2} dh \approx 2\pi \sum (I_n + 4I_{n+1} + I_{n+2}) \cdot \frac{1}{3} h \quad (22)$$

mit

$$I_n = \varrho_n \left[1 + \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)_n^2 \right]^{1/2}, \quad (23)$$

$$V = \pi \int_0^h \varrho^2 dh \approx \pi \sum (\varrho_n^2 + 4\varrho_{n+1}^2 + \varrho_{n+2}^2) \cdot \frac{1}{3} h. \quad (24)$$

Hierin bedeutet ϱ_n den Radius des n -ten Tropfenquerschnittes (halbe untere Streifenlänge). Jedes Glied in der Summe stellt den Beitrag von zwei aufeinanderfolgenden Schichten dar.

Bei festen Tropfen erfolgte der Abbau genau konzentrisch (Abb. 6) was auch bei den anfangs erwähnten Versuchen mit Kalium beobachtet worden war³. Das pro Oberflächeneinheit verdampfte Volumen ist dann einfach durch die halbe Abnahme der Dicke $2b$ des Tropfens gegeben, $\frac{1}{O} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{db}{dt}$. Aus Gl.(20) (mit $C = 0$) folgt somit

$$\frac{db}{dt} = -\frac{\alpha}{\varrho} \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\frac{p_s}{\sqrt{T_s}} - \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \right). \quad (25)$$

Die Versuche und ihre Ergebnisse

In der ersten Versuchsreihe wurde in der Nähe des Schmelzpunktes die Verdampfungsgeschwindigkeit fester und flüssiger Quecksilbertröpfchen ins Hochvakuum gemessen. Ein etwa $0,4 \text{ mm}^3$ großes Quecksilbertröpfchen wurde hergestellt und durch allmähliches Senken der Temperatur in den Flüssigkeitsbädern unter -80°C abgekühlt. Dabei erstarrt der Tropfen unter Beibehaltung seiner Gestalt zu einem Einkristall. (Daß es sich bei den festen Tropfen tatsächlich um Einkristalle handelt, ist leicht zu prüfen, wenn man sie einige Zeit in übersättigtem Dampf wachsen läßt; es bilden sich dann nur wenige



Abb. 6. Schattenriß eines bereits ziemlich weitgehend verdampften festen Quecksilbertropfens. Unten sieht man das herausragende Platinkügelchen.
Vergrößerung ca. 50fach

große Flächen aus.) Wir ließen den festen Tropfen bei einer Oberflächentemperatur von $\vartheta_s = -39,5^\circ\text{C}$ entsprechend einem Dampfdruck $p_s = 1,91 \cdot 10^{-6}$ Torr 152 Stunden im Hochvakuum verdampfen (die Temperatur des Quecksilberreservoirs war tiefer als -150°C und der Dampfdruck p_1 kleiner als $10^{-3} p_s$). Der Quecksilbertropfen blieb spiegelblank, und der Abbau erfolgte konzentrisch. Daß der Tropfen tatsächlich fest war, folgt daraus, daß er bei starkem Klopfen am Versuchsgefäß nicht vom Platindrahtende abfiel und daß nach einigen Tagen das mattschwarz ausssehende Platinkügelchen unten aus dem Quecksilbertropfen heraustrat (Abb. 6); flüssige Tropfen sinken während des Verdampfens immer nach, so daß das Platinkügelchen umschlossen bleibt. 16 in etwa gleichen Zeitintervallen hergestellte mikrophotographische Aufnahmen des Tropfens wurden ausgemessen. Die Ergebnisse, d. h. maximaler Radius b , Oberfläche O und Volumen V , sind in Abb. 7 in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt. Die Auswertung nach der Gl. (21) liefert $\alpha = 1,27$,

während aus der Dickenabnahme nach der Gl.(25) $\alpha = 1,25$ folgt; im Mittel ergibt sich somit $\alpha = 1,26$. Die Unsicherheit möchten wir mit $\pm 0,1$ ansetzen. Anschließend wurde ein flüssiger Tropfen bei einer Oberflächentemperatur $\vartheta_s = -37,3^\circ\text{C}$ und einem zugehörigen

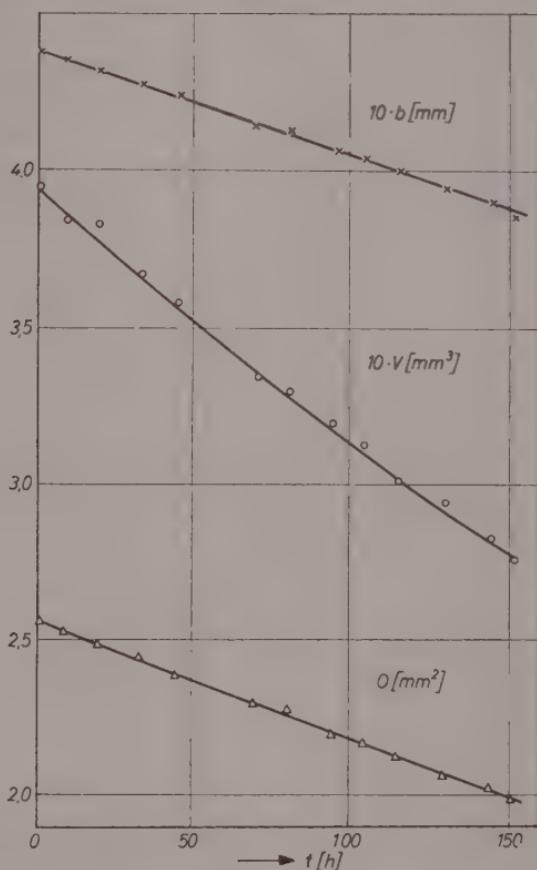


Abb. 7. Verdampfung eines festen Quecksilbertropfens bei $-39,5^\circ\text{C}$ ins Hochvakuum

Dampfdruck $p_s = 2,55 \cdot 10^{-6}$ Torr 175 Stunden in das Hochvakuum verdampft. Vor dem Versuch wurde von dem dünnen Platindraht oberhalb des Tropfens das benetzende Quecksilber bei Temperaturen unterhalb -40°C abgedampft, um ein späteres kapillares Kriechen zu verhindern. Der vorher glänzende Draht wurde dabei matt-schwarz. Beim Wiederaufschmelzen des Quecksilbertropfens wurden nur

1 bis 2 mm des Drahtes am oberen Ende des Tropfens wieder benetzt.
 17 Aufnahmen wurden ausgewertet, und in Abb. 8 sind Oberfläche und Volumen in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt.

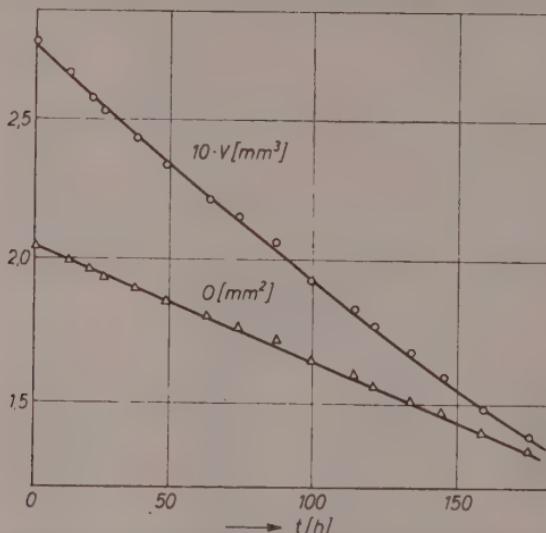


Abb. 8. Verdampfung eines flüssigen Quecksilbertropfens ins Hochvakuum bei $-37,3^\circ\text{C}$

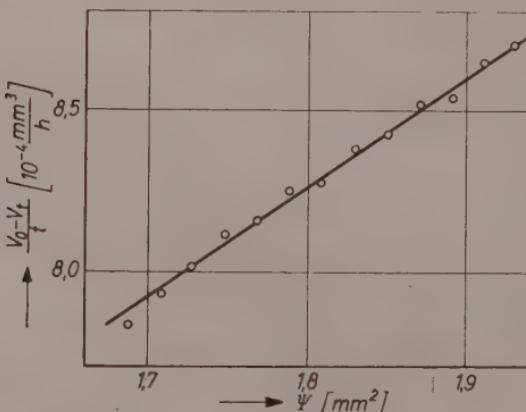


Abb. 9. Auswertung des Versuchs bei $-37,3^\circ$ (Abb. 8)

Verglichen mit dem vorigen Versuch war diesmal der Dampfdruck p_s um den Faktor 1,3 größer; trotzdem nahm die Verdampfungsgeschwindigkeit nur um 4% zu. Die Auswertung der Meßreihe mit Hilfe der Gl.(21), (Abb. 9), ergab jetzt einen Verdampfungskoeffizienten $\alpha = 0,96 \pm 0,07$. Das Zusatzglied kam jetzt größer als

null heraus; sein Wert entsprach einer zusätzlichen Verdampfung von dem benetzten Teil des dünnen Platindrahtes, und zwar bis zu einer Länge von 1,9 mm oberhalb des Tropfens. Der erhaltene Wert $\alpha = 1$ für den Verdampfungskoeffizienten des flüssigen Quecksilbers stimmt mit früheren Messungen anderer Autoren überein^{5,6}. Um das im vorigen Versuch für den festen Tropfen erhaltene, abweichende Ergebnis nachzuprüfen, wurde der noch vorhandene Rest des Quecksilbertropfens erstarren gelassen und dann weitere 76 Stunden bei $\vartheta_s = -40,1^\circ\text{C}$ und $p_s = 1,77 \cdot 10^{-6}$ Torr im Hochvakuum abgedampft. Die Auswertung der Radius-, Volumen- und Oberflächenkurven in Abhängigkeit von der Zeit lieferte einen Verdampfungskoeffizienten $\alpha = 1,25 \pm 0,14$, also denselben Wert wie vorher (vgl. auch Tab. 2).

Tabelle 2

t h	ϑ_s $-^\circ\text{C}$	ϑ_1 $-^\circ\text{C}$	p_s 10^{-6} Torr	p_1 10^{-6} Torr	V_0 mm^3	O_0 mm^2	α
152	39,5	150	1,91	10^{-3}	0,393	2,55	$1,26 \pm 0,10$
175	37,3	150	2,55	10^{-3}	0,277	2,05	$0,96 \pm 0,07$
76	40,1	150	1,77	10^{-3}	0,120	1,04	$1,25 \pm 0,14$
240	40,9	48,2	1,58	0,535	0,485	2,97	$1,01 \pm 0,07$
150	40,9	150	1,58	10^{-3}	0,380	2,43	$1,22 \pm 0,09$
244	41,0	48,2	1,56	0,535	0,282	2,03	$1,04 \pm 0,10$

Es bedeuten: t Versuchsdauer; ϑ_s Temperatur des Quecksilbertropfens; ϑ_1 Temperatur des Quecksilberreservoirs; p_s Sättigungsdampfdruck der Tropfenoberfläche bei ϑ_s ; p_1 Quecksilberdampfdruck bei ϑ_1 ; V_0 Volumen und O_0 Oberfläche des Tropfens bei Versuchsbeginn; α gemessener Verdampfungskoeffizient.

Dieses Ergebnis ähnelt dem in der Einleitung erwähnten Befund an erstarrten Kaliumtropfen, die ebenfalls mit $\alpha > 1$ verdampfen. Als Ursache möchten wir auch hier eine so starke stationäre Aufrauhung der festen Oberfläche bei der Verdampfung im Hochvakuum vermuten, daß eine merkliche Erhöhung ihrer freien Energie (und damit auch des Verdampfungsdruckes) über den Gleichgewichtswert eintritt. Wegen der im Vergleich zum Atomdurchmesser um drei Zehnerpotenzen größeren Wellenlänge des sichtbaren Lichtes kann die Oberfläche trotzdem sehr wohl spiegelblank erscheinen.

In einem weiteren Versuch wurde die Abhängigkeit des Verdampfungskoeffizienten des festen Quecksilbers von der Untersättigung des Dampfes untersucht. Wir ließen einen festen Tropfen

bei der Temperatur $\vartheta_s = -40,9^\circ\text{C}$ (Dampfdruck $p_s = 1,58 \cdot 10^{-6}$ Torr) 240 Stunden lang verdampfen, während im Dampfraum des Verdampfungsgefäßes ein Quecksilberdampfdruck von $p_I = 0,535 \cdot 10^{-6}$ Torr herrschte, entsprechend einer am Quecksilberreservoir eingestellten Temperatur von $\vartheta_I = -48,2^\circ\text{C}$. In Abb. 10a sind der maximale Radius b , die Oberfläche O und das Volumen V aus 17 Messungen gegen die Zeit aufgetragen (aus zeichnerischen Gründen sind

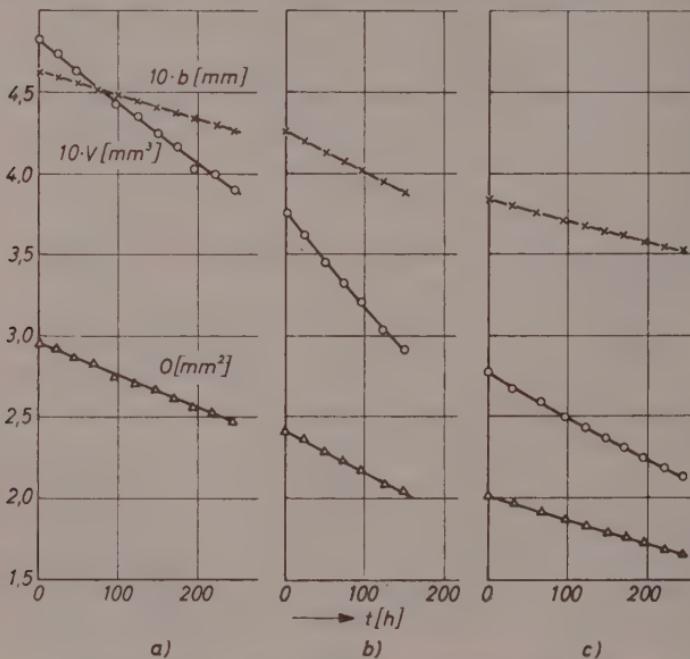


Abb. 10. Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Untersättigung im Dampfraum.

nicht alle Meßpunkte eingezeichnet). Dann wurde die Temperatur des Quecksilberreservoirs unter -150°C erniedrigt und damit p_I kleiner als $10^{-3} p_s$ eingestellt. Es folgten 150 Stunden Verdampfung des Quecksilbers vom Tropfen ins Hochvakuum. Abb. 10b gibt die Auswertung von 16 Messungen. Schließlich wurde nochmals 244 Stunden unter fast gleichen Bedingungen wie zu Anfang (Abb. 10a) verdampft: $\vartheta_s = -41,0^\circ\text{C}$, $\vartheta_I = -48,2^\circ\text{C}$, $p_s = 1,56 \cdot 10^{-6}$ Torr und $p_I = 0,535 \cdot 10^{-6}$ Torr und 29 mikrophotographische Messungen ausgewertet (Abb. 10c). Die Verdampfungskoeffizienten wurden nach den Gln.(21) und (25)

berechnet und in Tab. 2 eingetragen. Demnach scheint sich der Verdampfungskoeffizient des festen Quecksilbers mit kleiner werdender Untersättigung dem Wert 1 zu nähern. Auch dieses Ergebnis stimmt mit dem Befund an Kalium überein, ist aber keineswegs trivial; denn im Dampfdruckgleichgewicht mit dem gesättigten Dampf ist zwar eine Überschreitung des Wertes 1 nicht denkbar, dagegen könnten der Verdampfungs- und der (im Gleichgewicht notwendigerweise gleich große) Kondensationskoeffizient sehr wohl beide kleiner als eins sein.

Wenn der Quecksilbertropfen fest war und durch Erhöhung der Temperatur im Quecksilberreservoir auf 0°C oder darüber eine große Übersättigung im Dampfraum eingestellt wurde, so entstanden an dem Quecksilbertropfen und dem Platindraht bereits nach wenigen Minuten lange, dünne Quecksilberkristallnadeln, die den von F. HOCK entdeckten Kaliumnadeln ähneln³ und besonders von G. W. SEARS¹² und R. GOMER¹³ näher untersucht wurden. Auch an dem Platindraht und an gefrorenen Quecksilbertröpfchen im Schutzrohr wurden viele solcher Nadeln beobachtet. Bisweilen sah man auch Nadeln, die einen Knick hatten. Bei Längen zwischen 0,1 mm und 1 mm hörte das sehr schnelle Wachstum der Nadeln plötzlich auf. Dafür wuchsen sie jetzt in die Breite und bildeten glatte Kristallflächen aus.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für gewährte Unterstützung.

¹² G. W. SEARS, Acta Metallurgica **1** (1953) 457.

¹³ R. GOMER, J. chem. Physics **26** (1957) 1333.

Ultrarot- und RAMAN-spektroskopische Untersuchung des 1,4-Dioxans

Von

H. H. KIRCHNER*

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. November 1960)

Das 1,4-Dioxan als ausgezeichnetes organisches Lösungsmittel ist bereits mehrfach ultrarotspektroskopisch untersucht worden. Die ersten Untersuchungen am flüssigen und gasförmigen Dioxan wurden von D. S. MCKINNEY, C. E. LEBERKNIGHT und J. C. WARNER¹ im Spektralbereich zwischen 800 bis 6200 cm⁻¹ durchgeführt. In dieser Arbeit handelte es sich lediglich um die Aufnahme und Vermessung der Ultrarotspektren unter den damals möglichen Bedingungen. Die nachfolgenden Untersuchungen von D. A. RAMSAY² und S. C. BURKET u. R. M. BADGER³ hatten die Strukturbestimmung des Dioxanmoleküls über die Normalschwingungen und Symmetrieeigenschaften zum Ziel. Weitere Ultrarots Untersuchungen zum Zwecke der Zuordnung der Schwingungsbanden des flüssigen Dioxans liegen von F. E. MALHERBE und H. J. BERNSTEIN⁴ vor. In vorliegender Arbeit wurde das vollständige Ultrarotspektrum des 1,4-Dioxans sowohl im gasförmigen, wie im flüssigen und festen Zustand im Bereich der Wellenzahlen zwischen 400 und 5000 cm⁻¹ aufgenommen und vermessen. Weiter interessierten hier etwaige Frequenzverschiebungen und Intensitätsänderungen einzelner Schwingungsbanden bei den verschiedenen Aggregatzuständen sowie die entsprechenden Einflüsse der Temperatur und einiger Lösungsmittel. Zur

* Braunschweig

¹ D. S. MCKINNEY, C. E. LEBERKNIGHT and J. C. WARNER, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 481.

² D. A. RAMSAY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **190** (1947) 562.

³ S. C. BURKET and R. M. BADGER, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 4397.

⁴ F. E. MALHERBE and H. J. BERNSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 4408.

Für die Vollständigung der Bandenzuordnung wurde auch das RAMAN-Spektrum des lösigen Dioxans, das bereits von einer Reihe von Autoren^{5,6,7} vermessen wurde, aufgenommen und durchgemessen.

1. Einleitung und Experimentelles

Auf Grund seiner Untersuchungen konnte D. A. RAMSAY² im Anschluß an die von D. A. RAMSAY und G. B. B. M. SUTHERLAND⁸ durchgeführte Strukturbestimmung des Cyclohexans mit großer Sicherheit nachweisen, daß in dem Dioxanmolekül von den vier möglichen symmetrischen Formen (Abb. 1) die Sesselstruktur vorliegt. Zu einer ähnlichen Annahme gelangten bereits L. E. SUTTON und L. O. BROCKWAY⁹ mit Hilfe von Elektronenbeugungsversuchen. Durch das

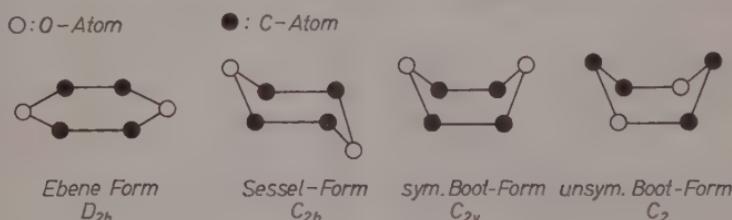


Abb. 1

Auffinden weiterer von RAMSAY nicht beobachteter Normalschwingungen im Ultrarot- und RAMAN-Spektrum konnte dieser Befund weiter gefestigt werden. Das Moleköl gehört somit zur Punktgruppe C_{2h} . Die 36 Normalschwingungen sind entsprechend der Symmetrieverteilungen in die vier Schwingungsrassen Ag , Au , Bg und Bu einzuteilen, wobei nach der Auswahlregel 10 zur Rasse Ag und 8 zur Rasse Bg gehörende, RAMAN-aktive und jeweils 9 zu den Rassen Au und Bu gehörende, ultrarot-aktive Normalschwingungen zu erwarten sind*.

* Näheres siehe G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, D. van Nostrand Company, New York 1951.

⁵ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. Abt. B **35** (1937) 29.

⁶ C. S. VENKATESWARAN, Proc. Indian Acad. Sci. **2** (1935) 260.

⁷ M. WOLKENSTEIN und J. K. SYRIN, J. chem. Physics **3** (1935) 594; D. S. VILLARDS, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4612; K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem., Abt. B **31** (1936) 382; A. SIMON und F. FEHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 214; L. MEDARD, J. Chim. physique **33** (1936) 826.

⁸ D. A. RAMSAY und G. B. B. M. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc., [London], Ser. A **190** (1947) 245.

⁹ L. E. SUTTON und L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 473.

Eine fast vollständige Ermittlung und Zuordnung der Normalfrequenzen des flüssigen 1,4-Dioxans wurden bereits von F. E. MALHERBE und H. J. BERNSTEIN⁴ gegeben, die auch für eine Vielzahl von Kombinationsbanden Zuordnungen versuchten. In den Tab. 1 und 2, die die in vorliegender Arbeit ermittelten Wellenzahlen der Molekülschwingungen des 1,4-Dioxans enthalten, sind die Normalschwingungen besonders gekennzeichnet. Der sich international eingebürgerten Gepflogenheit entsprechend sind die englischen Bezeichnungen für die Schwingungsformen beibehalten worden.

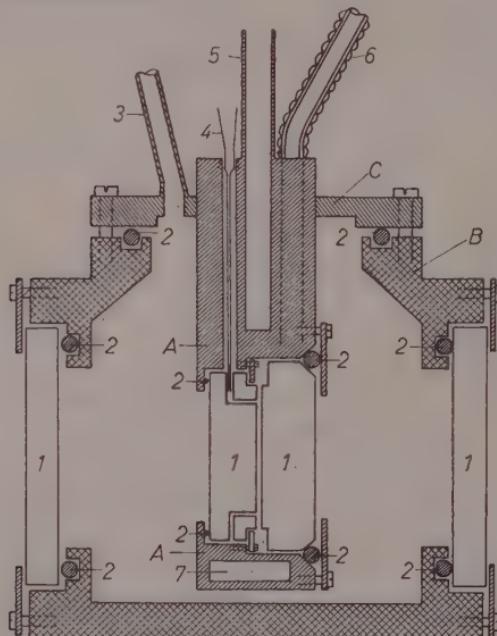


Abb. 2. Schematische Darstellung der Temperatur-Küvette. *A* = Küvettenblock, *B* = Gehäuse, *C* = Deckplatte aus Neusilber; 1 = KBr-Fenster, 2 = Rund-schnurring, 3 = Ansatz zum Evakuieren, 4 = Injektionsnadel zum Einfüllen der Substanzen, 5 = Stutzen für Thermometer, 6 = Zu- und Abfluß der Kühlflüssigkeit, 7 = Kanal für umlaufende Flüssigkeit

Die ultrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Ultrarotspektralphotometer der Firma Unicam (SP 100) durchgeführt. Für den untersuchten Wellenzahlbereich standen ein Steinsalz- und ein Kaliumbromidprisma zur Verfügung. Die Wellenzahljustierung wurde mittels der von E. K. PLYLER, L. R. BLAINE und M. NOWAK¹⁰ angegebenen Eichwellenzahlen für Prismengeräte

¹⁰ E. K. PLYLER, L. R. BLAINE and M. NOWAK, J. Res. nat. Bur. Standards 58 (1957) 195.

mehrfach kontrolliert. An Fenstermaterial für die Flüssigkeitsküvetten wurde KBr verwendet. Die benutzten Schichtdicken ($\sim 0,001$; $0,002$ und $0,005$ cm) wurden mit Hilfe von Distanzringen aus Gold erhalten und interferometrisch vermessen. Für die Gasuntersuchungen wurden Gaszellen mit einer Durchstrahlungsdicke von 10 cm benutzt. Die Ultrarotmessungen bei verschiedenen Temperaturen wurden mit einer selbst entwickelten Temperaturküvette durchgeführt, die in Abb. 2 schematisch dargestellt ist. Mit Hilfe dieser Küvette sind ultrarotspektroskopische Durchlässigkeitsmessungen in einem Temperaturbereich zwischen -80° bis 100°C ohne erheblichen Aufwand möglich. Die zu untersuchenden Substanzen werden im flüssigen Zustand in den definierten Raum (Dicke $> 0,001$ bis $0,02$ cm) zwischen die KBr -Fenster mit einer Injektionspritze eingefüllt und mit Hilfe einer umlaufenden Flüssigkeit auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Küvettenblock und die Halterung bestehen aus Kupfer mit einer Deckplatte aus Neusilber zur Wärmeisolation. Um ein Beschlagen der Fenster bei tiefen Temperaturen zu verhindern, befindet sich die Küvette in einem an den Stirnseiten mit KBr -Fenstern versehenen, evakuierbaren Metallgehäuse. An Vakuumdichtungen in der Küvette werden Hydrofit-, Perbunan- oder Teflondichtungsringe verwendet; die Distanzringe für die gewünschten Schichtdicken sind aus Gold. Die Temperaturen können mit einem einzuführenden Thermometer (die Verwendung eines Thermoelementes ist ebenfalls möglich) mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Vorausgehende interferometrische Schichtdickenmessungen ergaben, daß sich die Abstände zwischen den Küvettenfenstern während mehrmaliger Temperaturänderungen über das angegebene Temperaturintervall nur geringfügig veränderten, so daß die bei Zimmertemperatur bestimmten Schichtdickenwerte für den gesamten Temperaturbereich zugrunde gelegt werden konnten. Mit dieser Küvette konnten flüssige Substanzen eingefroren und somit hinreichend genau definierte Kristallstärken ($> 0,001$ cm) erhalten werden.

Für die RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen stand ein Glasprismen-Spektrograph der Firma Hilger (E 612) zur Verfügung. Die Messungen wurden bei k - und e -Anregung durchgeführt; an Filterlösungen wurden Jod in Tetrachlorkohlenstoff (k -Anregung) und eine gesättigte wäßrige Natriumnitrit-Lösung (e -Anregung) verwendet.

Das untersuchte 1,4-Dioxan und die verschiedenen Lösungsmittel wurden mit besterhältlichen Reinheitsgraden von den Firmen Riedel de Haën und Merck bezogen. Die Ausgangssubstanz Dioxan wurde vor jeder Meßreihe mehrfach fraktioniert destilliert; die Reinheitsbestimmung mit Hilfe der thermischen Analyse ergab eine Gesamtverunreinigung von $< 0,1$ Gew.-%.

2. Meßergebnisse

a) Ultrarotspektrum des flüssigen, gasförmigen und festen 1,4-Dioxans

Die Abb. 3 bis 5 zeigen die Ultrarotspektren des reinen 1,4-Dioxans in den drei verschiedenen Aggregatzuständen in dem untersuchten Spektralbereich von 400 bis 5000 cm^{-1} bzw. 25 bis $2\text{ }\mu$. Die Tab. 1 gibt

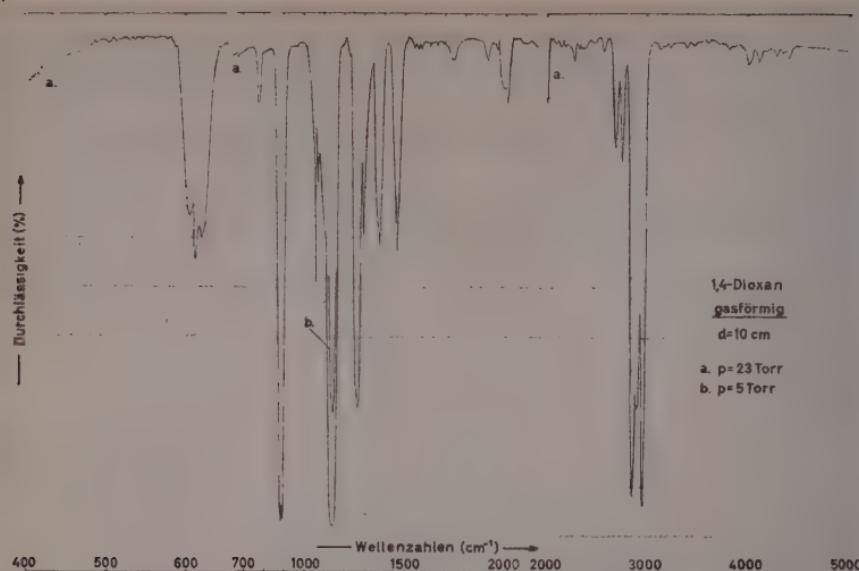


Abb. 3

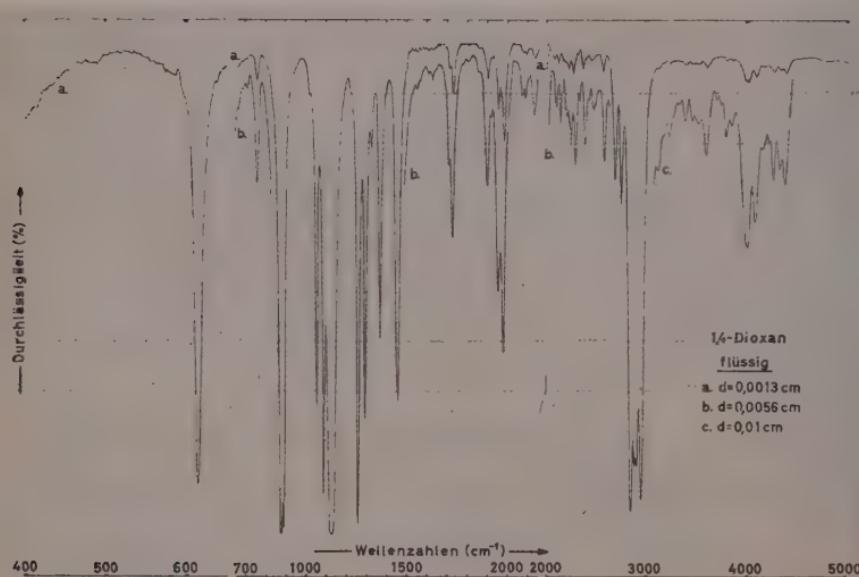


Abb. 4

die genauen Wellenzahlbestimmungen, die Intensitäten und die Zuordnungen wieder. Während das Ultrarotspektrum des flüssigen Dioxans bereits von D. S. MCKINNEY, C. E. LEBERKNIGHT und J. C. WARNER¹ und von F. E. MALHERBE und H. J. BERNSTEIN⁴ ausführlich untersucht wurde, liegen von dem gasförmigen und festen Dioxan nur Messungen in kleineren Spektralbereichen vor.

Für die Schwingungsbanden des flüssigen Dioxans ergab sich hinsichtlich der Frequenzlagen eine gute Übereinstimmung mit den Messungen der angeführten Autoren. Die Deformationsschwingung bei

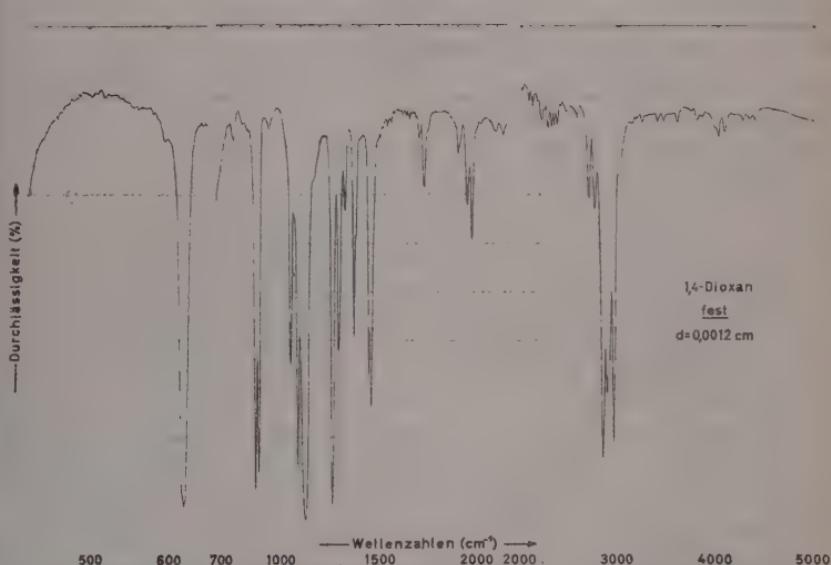


Abb. 5

1457 cm^{-1} zeigt in vorliegender Arbeit eine Schulter bei 1451 cm^{-1} , die vermutlich als Auflösung in die symmetrische und antisymmetrische Schwingung ν_{22} (Au) und ν_{13} (Bu) zu deuten ist. Einige schwache Kombinationsschwingungen wurden neu gefunden. Eine entsprechende Zuordnung dieser Schwingungen wird gegeben. In einigen Fällen waren neue Zuordnungen von Kombinationsschwingungen des flüssigen Dioxans den von F. E. MALHERBE und H. J. BERNSTEIN⁴ angegebenen vorzuziehen.

Die genaue Vermessung des Ultrarotspektrums des gasförmigen Dioxans zeigte zunächst, daß mit den bereits durchgeführten Messungen

eine gute Übereinstimmung erhalten wurde. Bisher unbeobachtet war die deutliche Aufspaltung der Ringschwingung r_{18} bei $611,2\text{ cm}^{-1}$ (im flüssigen Zustand) in den *P*-, *Q*- und *R*-Zweig, wobei der *Q*-Zweig am intensivsten ist. Die von RAMSAY² gefundene, von anderen Autoren nicht erwähnte Aufspaltung der Rocking-Schwingung (r_{25} , *Au*) bei 1052 cm^{-1} konnte bestätigt werden. In den bereits untersuchten Spektralbereichen konnte die bisher unbeobachtete *PQR*-Struktur auch an der Wagging-Schwingung r_{15} bei 1257 cm^{-1} einwandfrei festgestellt werden. Während eine Schulter bei 1103 cm^{-1} neu gefunden wurde, konnte die von RAMSAY² bei 1327 cm^{-1} angeführte Schulter im Spektrum des gasförmigen Dioxans nicht beobachtet werden. Eine bisher nicht aufgefundene Aufspaltung zeigt auch die Ringstretching-Schwingung in zwei Banden bei 1138 cm^{-1} und 1143 cm^{-1} .

Das Spektrum des festen 1,4-Dioxans unterscheidet sich relativ wenig von dem des flüssigen. Auffallend ist das Erscheinen einer neuen Bande bei 940 cm^{-1} , die im Ultrarotspektrum der flüssigen und gasförmigen Substanz nicht beobachtbar war. Ferner war eine schwächere Bande an der Flanke der Twisting-Schwingung r_{14} (*Bu*) bei 1382 cm^{-1} festzustellen. Als wesentlichstes Unterscheidungsmerkmal zwischen dem Spektrum des flüssigen und festen Dioxans ist die größere Aufspaltung einzelner Banden und die Verkleinerung der Halbwertsbreiten bei der festen Substanz zu erwähnen. Die Banden bei 872 cm^{-1} und 890 cm^{-1} erscheinen im Spektrum besonders gut isoliert. Ebenso sind die Deformationsschwingungen bei 1448 cm^{-1} und 1459 cm^{-1} im festen Dioxan wesentlich weiter getrennt als im Ultrarotspektrum des flüssigen Zustandes, bei dem die eine Deformationsschwingung nur als Schulter angedeutet erscheint.

Wie allgemein aus der Tab. 1 ersichtlich, sind die Frequenzverschiebungen bei der Änderung des Aggregatzustandes relativ klein ($< 10\text{ cm}^{-1}$). Eine Gesetzmäßigkeit ist nicht erkennbar. Der Übergang Gas-Flüssigkeit-Festkörper kann sowohl mit einer Wellenzahlverkleinerung als auch mit einer Vergrößerung verbunden sein; in einigen Fällen erfolgen die Wellenzahländerungen auch völlig ungeordnet.

Die durchgeführten ultrarotspektroskopischen Untersuchungen am flüssigen Dioxan bei höheren Temperaturen ($+60^\circ\text{C}$) — die übliche Untersuchungstemperatur war 25°C — ergaben nur geringfügige und uneinheitliche Verschiebungen in der spektralen Lage der Banden;

Tabelle 1.

Wellenzahlen der Ultrarotbanden des gasförmigen, flüssigen und festen Dioxans

ν'_{Gas} (cm $^{-1}$)	Int.	$\nu'_{flüssig}$ (cm $^{-1}$)	Int.	$\nu'_{flüssig}$ Werte von MALHERBE u. BERNSTEIN ^a	ν'_{fest} (cm $^{-1}$)	Int.	Zuordnung
P 602,6	m						
Q 607,9	m	611,2	st	610	615,2	st	$\nu_{18} Bu$ Ring-bending-Schwg.
R 617,9	m						
		712	s	708			$\nu_9 + \nu_{19} Au$
		759	s	750	760	s	$\nu_{36} + \nu_{19} Au$
775	s						
884	st	879	st	874	872	st	$\nu_{27} Au$ Ring-bending-Schwg.
892	st	890	st	887	890	st	$\nu_{16} Bu$ Rocking-Schwg.
					940	s	
		1021*	s				$\nu_{22} - \nu_{10} Au$
P 1043							
Q 1055	m	1052	st	1046	1051	m	$\nu_{25} Au$ Rocking-Schwg.
R 1068							
1088	s	1087	st	1081	1086	st	$\nu_{26} Au$ Ring-stretching
1103	s			1110			
1138	st	1132	st	1130	1128	st	$\nu_{17} Bu$ Ring-stretching
1143	st						
P 1257							
Q 1262	st	1257	st	1251	1257	st	$\nu_{15} Bu$ Wagging-Schwg.
R 1268							
1293	m	1292	st	1286	1292	st	$\nu_{24} Au$ Wagging-Schwg.
		1325	s	1318	1326	st	$\nu_{23} Au$ Twisting-Schwg.
1374	m	1368	m	1368	{ 1372	m	$\nu_{14} Bu$ Twisting-Schwg.
					1382		
{ 1452	m	{ 1451*	st	1446	{ 1448	st	$\nu_{13} Bu$ Deformations-Schwg.
{ 1460		{ 1457	st		{ 1459	st	$\nu_{22} Au$ Deformations-Schwg.
1511	s	1513	s		1507	s	$\nu_{26} + \nu_9 Au$
1545	s				1543	s	
1565	s	1559	s		1562	s	$\nu_{18} + \nu_{34} Au$
1582	s				1582	s	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

ν'_{Gas} (cm $^{-1}$)	Int.	$\nu'_{flüssig}$ (cm $^{-1}$ s)	Int.	$\nu'_{flüssig}$ Werte von MALHERBE u. BERNSTEIN ⁴	ν'_{fest} (cm $^{-1}$)	Int.	Zuordnung
1622	s	1611	s		1618	s	$\nu_{17} + \nu_{36} Au$
1641	s	1632	s		1638	s	$\nu_7 + \nu_{18} Bu$
1658	s				1655	s	
1690	s				1687	s	
1706	s	1712	m	1707	1703	m	$\nu_8 + \nu_{27} Au$
1726	s	1731	m	1729	1728	m	$\nu_{19} + \nu_{31} Au$
		1861	s	1855			$\nu_{13} + \nu_{10} Bu$
1908	s	1903	s	1903	1903	s	$\nu_7 + \nu_{16} Bu$
		1921	s	1917			$\nu_8 + \nu_{26} Au$
1958	s	1956	m	1956	1949	m	$\nu_8 + \nu_{17} Bu$
1992	m	1984	m	1990	1972	m	$\nu_{35} + \nu_{27} Bu$
2006	m						
		2079	s	2072			$\nu_8 + \nu_{15} Bu$
		2092	s	2089	2097	s	$\nu_7 + \nu_{26} Au$
2148	s	2134	s	2131	2133	s	$\nu_7 + \nu_{17} Bu$
		2176	s	2177	2183	s	$\nu_4 + \nu_{27} Au$
2198	s	2196	s	2193			$\nu_{35} + \nu_{26} Bu$
		2234	s	2225	2224	s	$\nu_{34} + \nu_{24} Bu$
2290	s	2282	s	2283	2283	s	$\nu_8 + \nu_{22} Au$
2338	s	2330	s	2340	2330	s	$\nu_7 + \nu_{23} Au$
2365	s	2384	s	2391	2389	s	$\nu_4 + \nu_{26} Au$
		2421	s		2431	s	$\nu_{23} + \nu_{35} Bu$
		2470	s	2470	2481	s	$\nu_{33} + \nu_{15} Au$
		2491	s				$\nu_5 + \nu_{14} Bu$
2585	s	2577	s	2582	2583	s	$\nu_{17} + \nu_{31} Au$
2695	m	2698	m	2695	2708	m	$\nu_3 + \nu_{15} Bu$
2754	m	2754	m	2760	2762	m	$\nu_4 + \nu_{22} Au$
2865	st	2853	st	2860	2860	st	$\nu_{12} Bu CH\text{-Stretching-Schwgl.}$
		2890	st	2899	2898	st	$\nu_{21} Au CH\text{-Stretching-Schwgl.}$
2918	st	2914	st	2921	2907*	st	$\nu_{20} Au CH\text{-Stretching-Schwgl.}$
2970	st	2959	st	2967	2967	st	$\nu_{11} Bu CH\text{-Stretching-Schwgl.}$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

ν'_{Gas} (cm $^{-1}$)	Int.	$\nu'_{flüssig}$ (cm $^{-1}$)	Int.	$\nu'_{flüssig}$ Werte von MALHERBE u. BERNSTEIN ⁴	ν'_{fest} (cm $^{-1}$)	Int.	Zuordnung
3134	s	3119	s		3137	s	$\nu_2 + \nu_{19}$ Bu
3240	s	3236	s	3250	3242	s	$\nu_{10} + \nu_{21}$ Au
		3326	s				
3397	s	3393	s		3393	s	$\nu_{10} + \nu_{11}$ Bu
3467	s	3459	s	3479	3459	s	$\nu_2 + \nu_{18}$ Bu
		3528	s	3534			
3611	s	3603	s	3610	3601	s	$2\nu_{26} + \nu_{22}$ Au
3751	s	3751	s		3752	s	$\nu_2 + \nu_{16}$ Bu
		3795	s		3797	s	$\nu_{12} + \nu_{34}$ Au
		3850	s		3860	s	$\nu_1 + \nu_{27}$ Au
4007	s	4008	s		4018	s	$\nu_{21} + \nu_{35}$ Bu
		4086	s		4088	s	$\nu_{11} + \nu_{35}$ Au
		4156	s	4143			$\nu_4 + \nu_{12}$ Bu
		4221	s				$\nu_4 + \nu_{20}$ Au
4288	s	4272	s		4282	s	$\nu_4 + \nu_{11}$ Bu
4356	s	4342	s	4340	4352	s	$\nu_3 + \nu_{21}$ Au
4421	s	4403	s	4410	4400	s	$\nu_3 + \nu_{11}$ Bu

* = Schulter.

Intensitäten: st = stark, m = mittel, s = schwach.

auffallend war die bei steigender Temperatur auftretende Bandenverbreiterung und Abnahme der Maximaextinktionen, die auf zunehmende Stoßdämpfung der absorbierenden Moleküle zurückzuführen sind.

b) RAMAN-Spektrum des flüssigen 1,4-Dioxans

In der Tab. 2 sind die Ergebnisse der RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die nach L. KAHVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH⁵ als gesichert anzusehenden RAMAN-Wellenzahlen des flüssigen Dioxans angeführt. Die Übereinstimmung der Werte ist sehr gut, zumal es sich bei den Wellenzahlangaben von KAHVEC und KOHLRAUSCH⁵ um Mittelwertsbildung

gen von Messungen verschiedener Autoren⁶ handelt. Die von C. S. VENKATESWARAN⁷ gefundenen RAMAN-Linien bei 178 und 241 cm⁻¹ konnten bei den vorliegenden Messungen nicht beobachtet werden. (Sie werden von KAHOVEC und KOHLRAUSCH⁵ auch als nicht gesichert angenommen.) Eine Linie bei 422 cm⁻¹ wurde nur bei der ϵ -Anregung gefunden, während sie bei der k -Anregung im RAMAN-Spektrum nicht nachweisbar war. Die Deutung von KAHOVEC und KOHLRAUSCH⁵ kann

Tabelle 2. RAMAN-Wellenzahlen des flüssigen 1,4-Dioxans

ν' (cm ⁻¹)	Intensität	Werte von		Zuordnung
		KAHOVEC und	KOHLRAUSCH-	
433	m	432	v_9	Ag Ring-Bending-Schwg.
485	m	485	v_{36}	Bg Ring-Bending-Schwg.
833	st	835	v_8	Ag Ringstretching-Schwg.
852	s	852	v_6	Ag Rocking-Schwg.
1015	st	1014	v_7	Ag Ringstretching-Schwg.
1109	m	1111	v_{35}	Bg Ringstretching-Schwg.
1125	m	1125	v_5	Ag Wagging-Schwg.
1214	st	1215	v_{33}	Bg Wagging-Schwg.
1389	s		v_{32}	Bg Twisting-Schwg.
1304	st	1304	v_4	Ag Twisting-Schwg.
1333	s	1331	$v_{25} + v_{28}$	Ag
1441	st	1443	v_3	Ag Deformations-Schwg.
1456	m	1457	v_{31}	Bg Deformations-Schwg.
2662	s	2663	$v_3 + v_{33}$	Ag
2717	s	2719	$v_{22} + v_{24}$	Ag
2778	s	2781	2 v_{32}	Bg
2852	st	2858	v_2	Ag CH-Stretching-Schwg.
2887	s	2888	2 v_3	Ag
2963	st	2967	v_1	Ag CH-Stretching-Schwg.
3069	s	3074	v_{29}	Bg CH-Stretching-Schwg.

somit bestätigt werden, daß diese von VENKATESWARAN⁶ und später erneut von MALHERBE und BERNSTEIN⁴ angeführte Linie, die von der f -Anregung herrührende RAMAN-Linie v_{36} bei 486 cm⁻¹ ist. Auch die von VENKATESWARAN⁶ angegebenen Linien bei 946 cm⁻¹ und 1209 cm⁻¹ waren nicht auffindbar. Dagegen konnte die bisher nur von VENKATESWARAN⁶ beobachtete Linie bei 3074 cm⁻¹ und die allein von MALHERBE und BERNSTEIN⁴ angeführte Linie bei 1396 cm⁻¹ nachgewiesen

werden*. Die Zuordnung der Linien erfolgte wieder nach der von MALHERBE und BERNSTEIN⁴ gegebenen Klassifizierung der Normalschwingungen.

c) Lösungsmittel- und Temperatureinfluß auf die Ringschwingung des 1,4-Dioxans

Der Einfluß eines Wechsels des Lösungsmittels auf die einzelnen Banden des Dioxans erwies sich als ausgesprochen gering. Nur die Beeinflussung der Ringschwingung bei 611 cm^{-1} ließ sich hinsichtlich der Frequenzverschiebung und der Intensitätsänderung gut verfolgen und zeigte spezifische Abhängigkeiten von den Lösungsmitteln. In der Tab. 3 sind die in den untersuchten Lösungsmitteln erhaltenen spektralen Lagen der Ringschwingung des Dioxans, die maximalen molaren und die integralen Extinktionskoeffizienten zusammengestellt.

Tabelle 3. Wellenzahlen, maximale und integrale Extinktionskoeffizienten der Ringschwingung des 1,4-Dioxans in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	ν' (cm^{-1})	$\epsilon_{(\text{max})}$ (cm^2/Mol)	$A_{(\text{Integr})}$ (cm/Mol)
Dioxan, gasförmig, Q-Zweig	607,9		
Schwefelkohlenstoff	608,9	$7,29 \cdot 10^4$	$7,82 \cdot 10^5$
n-Heptan	609,4	$6,34 \cdot 10^4$	$7,57 \cdot 10^5$
Benzol	609,5	$8,20 \cdot 10^4$	$8,98 \cdot 10^5$
Tetrachlorkohlenstoff	609,9	$8,43 \cdot 10^4$	$8,32 \cdot 10^5$
Chloroform	610,0	$9,71 \cdot 10^4$	$8,86 \cdot 10^5$
Methylenchlorid	610,2	$9,44 \cdot 10^4$	$8,55 \cdot 10^5$
Aceton	610,7	$7,31 \cdot 10^4$	$7,47 \cdot 10^5$
Butanon	610,5	$7,37 \cdot 10^4$	$7,92 \cdot 10^5$
Dioxan, flüssig	611,2	$6,88 \cdot 10^4$	$8,21 \cdot 10^5$
n-Propanol	611,3	$7,16 \cdot 10^4$	$7,36 \cdot 10^5$
Dioxan, fest	615,2		

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, für die auf zwischenmolekulare Wechselwirkung zurückzuführende Frequenzverschiebung eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit zu finden. Bisher in der Anwendung am erfolgreichsten hat sich die von KIRKWOOD¹¹ und BAUER

* Bei der von MALHERBE und BERNSTEIN⁴ angegebenen Linie bei 2748 cm^{-1} muß es sich offensichtlich um einen Schreibfehler handeln, da auch der von KAHOVEC und KOHLRAUSCH⁵ übernommene Wert falsch wiedergegeben wird.

¹¹ J. G. KIRKWOOD, J. chem. Physics 2 (1934) 351.

und MAGAT¹² abgeleitete Beziehung der Abhängigkeit der Wellenzahlverschiebung von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels erwiesen. In einer Reihe von Arbeiten¹³ wurde die Gültigkeit dieser Beziehung geprüft; es zeigte sich, daß für unpolare Lösungsmittel diese Abhängigkeit weitgehend erfüllt ist, während zunehmende Polarität der Lösungsmittel zu erheblichen Abweichungen führt. Bei den vorliegenden Untersuchungen ergab sich, daß die Ringschwingung des Dioxans in den Lösungsmitteln gegenüber der spektralen Lage im gasförmigen Zustand zu größeren Wellenlängen hin verschoben wird. Die Frequenzverschiebung nimmt von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln zu. Am stärksten verlagert jedoch ist die Bande bei dem festen Dioxan. Eine Anwendung der KBM-Beziehung dagegen war wegen der kleinen Frequenzverschiebung und der damit verbundenen großen Unsicherheit in der Differenzbildung $\nu_{Gas}' - \nu_{Lösung}'$ nicht sinnvoll. Die spektralen Lagen der Ringschwingung des Dioxans in den untersuchten Lösungsmitteln wurden bei verschiedenen Dioxangehalten (0,1 bis 5 mol/Liter) bestimmt; die in Tab. 3 angegebenen Werte beziehen sich auf eine Dioxan-Konzentration von 0,5 mol/Liter. In den unpolaren Lösungsmitteln wurde mit Konzentrationszunahme eine stetige, vermutlich auf zunehmende zwischenmolekulare Wechselwirkung der Dioxanmoleküle untereinander beruhende Verschiebung der Ringschwingung zu größeren Wellenzahlen hin — fast bis zur spektralen Lage der Bande im flüssigen Dioxan — beobachtet. Eine Abhängigkeit der Frequenzverschiebung von der Dioxan-Konzentration konnte in den polaren Lösungsmitteln Aceton und *n*-Propanol nicht festgestellt werden. Da sich die spektrale Lage der Ringschwingung im flüssigen Dioxan kaum von der in den erwähnten polaren Lösungsmitteln unterscheidet, scheinen zwischen den Dioxanmolekülen untereinander die gleichen Wechselwirkungskräfte zu bestehen wie zwischen den Dioxan- und Lösungsmittelmolekülen, so daß ein Ausbleiben des Konzentrationseffektes verständlich ist.

Die Intensitätsmessungen ergaben unterschiedliche Werte für die maximalen molaren und die integralen Extinktionskoeffizienten der

¹² E. BAUER und M. MAGAT, J. Physique Radium (7) 9 (1938) 319.

¹³ W. WEST and R. T. EDWARDS, J. chem. Physics 5 (1937) 14; L. H. JONES and R. M. BADGER, J. Amer. chem. Soc. 73 (1951) 3132; M. L. JOSIEN und J. LASCOMBE, J. Chim. physique 52 (1955) 162; N. S. BAYLISS, A. R. H. COLE and L. H. LITTLE, Austral. J. chem. 8 (1955) 26; E. GREINACHER, W. LÜTTKE und R. MECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 23.

Ringschwingung in den verschiedenen Lösungsmitteln. Eine Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel wie bei den Wellenzahlverschiebungen war für die Intensitäten nicht feststellbar. Eine allgemeinere Deutung der Intensitätsbeeinflussung ist wegen der unterschiedlichen Befunde bisher nur unbefriedigend gelungen; für einige spezielle Fälle konnten in neuerer Zeit gesetzmäßige Beziehungen abgeleitet werden¹⁴; eine Anwendung jedoch war im Rahmen dieser Arbeit noch nicht möglich. Die maximalen molaren Extinktionskoeffizienten wurden jeweils in Lösungen verschiedener Dioxangehalte bestimmt, und es war zu beobachten, daß das LAMBERT-BEERsche Gesetz nur bis ungefähr zur Konzentration 1 mol/Liter erfüllt ist. Für die einzelnen Lösungsmittel differierten diese oberen Konzentrationsgrenzen des Gültigkeitsbereiches geringfügig.

Mit der beschriebenen Temperaturküvette wurde die Temperaturabhängigkeit der spektralen Lage der maximalen und der integralen Extinktionskoeffizienten der Ringschwingung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Dioxans (1 mol/Liter) untersucht. Eine Frequenzverschiebung wurde nicht beobachtet. Auffallend groß dagegen erwies sich, wie Tab. 4 zeigt, die Abhängigkeit des maximalen Extinktionskoeffizienten von der Temperatur*. Die bei tiefen Temperaturen festgestellte erhebliche Vergrößerung ist auf die abnehmende Stoßdämpfung und die damit verbundene Verengung der Rotationslinien zurückzuführen; die Verkleinerung der Halbwertsbreite ist offensichtlich. Die integralen Extinktionskoeffizienten zeigen dagegen keine merkliche Temperaturabhängigkeit.

Tabelle 4

Temperaturabhängigkeit des maximalen und des integralen Extinktionskoeffizienten der Ringschwingung des 1,4-Dioxans in Schwefelkohlenstoff

Temperatur °C	$\epsilon_{(\max)}$ (cm ² /Mol)	$A_{(\text{Integr})}$ (cm/Mol)
39,3	$6,51 \cdot 10^4$	$7,79 \cdot 10^5$
26,3	$7,17 \cdot 10^4$	$7,75 \cdot 10^5$
25,0	$7,29 \cdot 10^4$	$7,82 \cdot 10^5$
— 1,0	$8,88 \cdot 10^4$	$7,79 \cdot 10^5$
— 5,0	$8,99 \cdot 10^4$	$7,81 \cdot 10^5$
— 48,4	$11,06 \cdot 10^4$	$7,48 \cdot 10^5$

* Die Konzentration des Dioxans wurde den Änderungen der Dichte des Lösungsmittels mit der Temperatur entsprechend korrigiert, da die Lösungen bei 20°C eingestellt wurden.

¹⁴ S. R. POLO and M. K. WILSON, J. chem. Physics **23** (1955) 2376; J. VAN KRANENDONK, Physica **23** (1957) 825; P. J. KRUEGER and H. W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **243** (1957) 143; A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **248** (1958) 169.

3. Zusammenfassung

Das Ultrarot- und RAMAN-Spektrum des flüssigen 1,4-Dioxans wurden neu vermessen. Einige neue Banden konnten im Ultrarotspektrum nachgewiesen und zugeordnet werden; im übrigen ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den bereits vorliegenden Messungen. Das vollständige Ultrarotspektrum des gasförmigen und festen Dioxans wurde im Spektralbereich zwischen 400 bis 5000 cm^{-1} untersucht. Die Lösungsmitteleinflüsse wie Frequenzverschiebungen und Intensitätsänderungen auf die Ringschwingung bei 611 cm^{-1} wurden ermittelt. Es zeigte sich, daß gegenüber der spektralen Lage der Bande im gasförmigen Zustand in den Lösungsmitteln eine geringfügige Wellenzahlverschiebung zu größeren Wellenzahlen hin auftritt. Die Verschiebung nimmt von unpolaren zu polaren, d.h. mit zunehmender zwischenmolekularer Wechselwirkung, zu. Für die Intensitätsänderungen konnten keine derartigen Gesetzmäßigkeiten gefunden werden. Die Maximalextinktion der gleichen Schwingung erwies sich als sehr erheblich, die integralen Extinktionskoeffizienten sind nur wenig von der Temperatur abhängig.

Electrometric Study on Acid-Molybdate System and the Formation of Polyanions

By

RAM SAHAI SAXENA and G. P. SAXENA

Chemical Laboratories, Government College, Kota (Rajasthan)

With 5 figures

(Received December 5, 1960)

Abstract

The precise nature of the reaction between HCl and Na_2MoO_4 solutions has been investigated by conductance and pH measurements involving conductimetric and glass electrode titrations. The breaks and inflections in curves give evidence for the formation of aggregated poly-molybdate ions $Mo_6O_{21}^{-6}$, $H_2Mo_6O_{21}^{-4}$ and $H_3Mo_6O_{21}^{-3}$ corresponding to the ratios $6Mo:6H$, $6Mo:8H$ and $6Mo:9H$ respectively. The evidence of the aggregation process, namely that of molybdate to tetramolybdate is most pronounced.

A survey of literature reveals that the formation of polyanions of molybdate in aqueous solution has been studied by DUMANSKY et al.¹, BRITTON and GERMAN², JANDER and JAHR³ and more recently by BYE⁴ and CARPENI⁵. They have suggested that besides the normal ion MoO_4^{2-} , various kinds of polyanions may be found in aqueous solution at various concentrations and at different pH ranges. Thus the possible existence of di, para, tri, meta and octa molybdates has been proposed by calculating the ratio Na_2O/MoO_3 . There is, however, great variance in the results published by previous workers.

On account of the complexity of the relation of equilibria between these polyanions or due to the experimental difficulties in analytical work, the conclusions of earlier workers seem to be overstrained and further verification and investigation by recent physico-chemical methods seem very desirable and necessary with a view to rationalising the conflicting details of various reports and providing a more correct picture of the poly anions at varying pH ranges by accurate and careful study of the breaks and inflections in conductimetric and glass electrode titration curves with respect to the composition of the solution.

¹ A. DUMANSKI, Kolloid-Z. **38** (1926) 208.

² H. T. S. BRITTON and M. L. GERMAN, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2154.

³ G. JANDER, K. F. JAHR und W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. Chem. **194** (1930) 383.

⁴ J. BYE, Bull. Soc. chim. **10** (1943) 329.

⁵ G. CARPENI, Bull. Soc. chim. **14** (1947) 490.

Experimental

Sodium molybdate was obtained by dissolving one mole of extra pure molybdic acid in a hot solution containing two moles of $NaOH$. The salt separated on cooling, was recrystallised repeatedly from conductivity water. After dessicating the salt in vacuo at room temperature, the crystalline water and the composition of the salt was checked

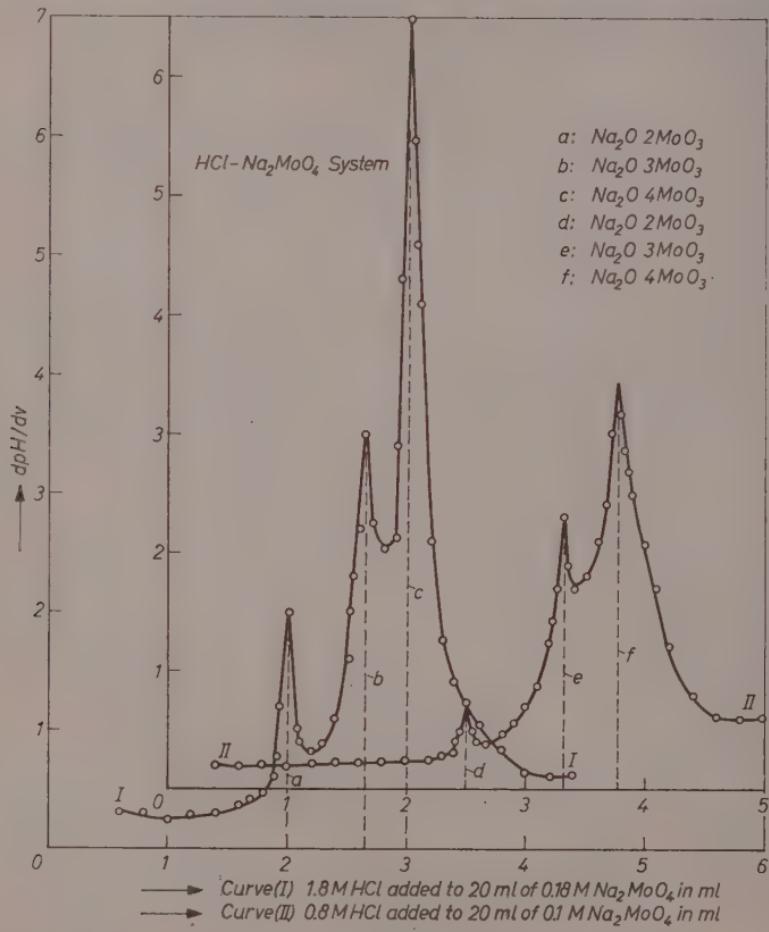


Fig. 1

by gravimetric analysis. Molybdenum was estimated as the quinoline complex $[MoO_2(C^9H^6ON)_2]^6$. Reagent grade HCl was distilled twice. The constant boiling fraction was diluted to desired concentration and used in these investigations.

⁶ R. NIERICKER and W. D. TREADWELL, Helv. chim. Acta **29** (1946) 470.

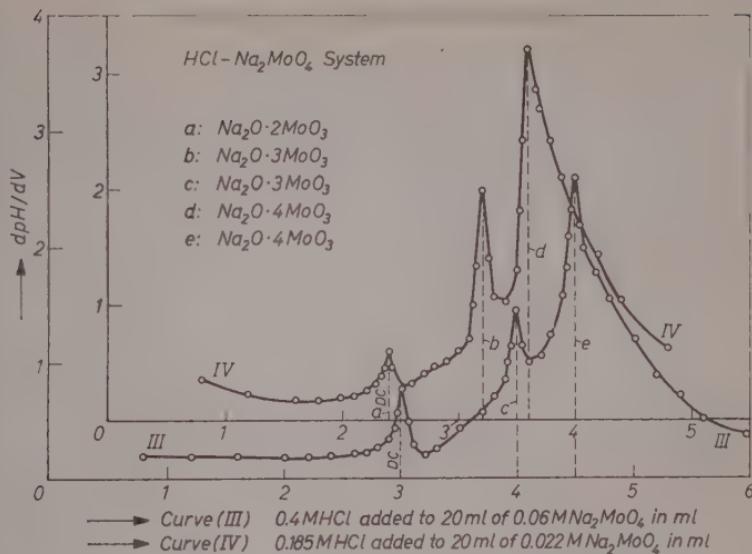


Fig. 2

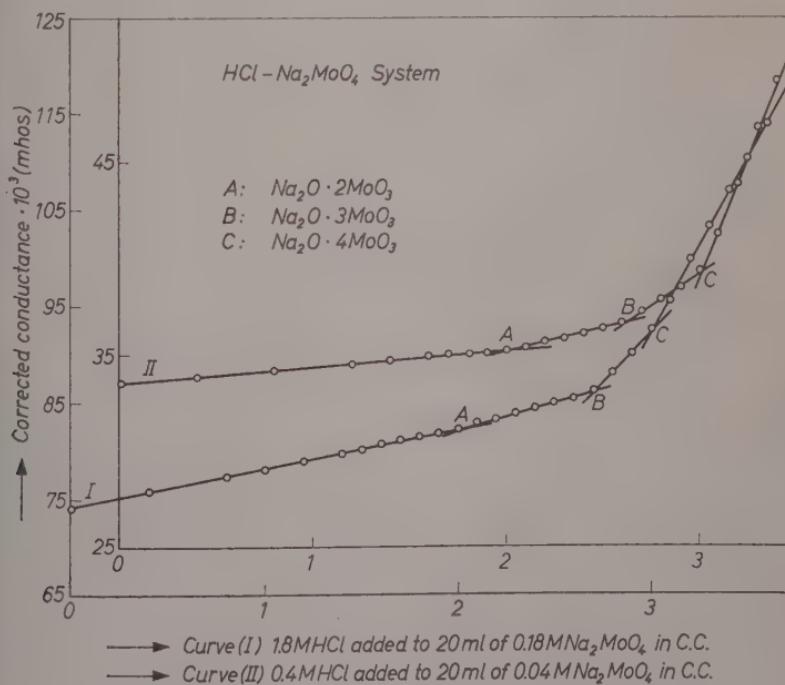


Fig. 3

pH was measured on a Cambridge (null deflection type) *pH* meter. The glass electrode of the range 1 to 13 *pH* was calibrated frequently using buffer solutions. The saturated calomel electrode was used as the reference half-cell in all the *pH* measurements. Using different concentrations of *HCl* and Na_2MoO_4 , *pH* titrations were carried out and curves

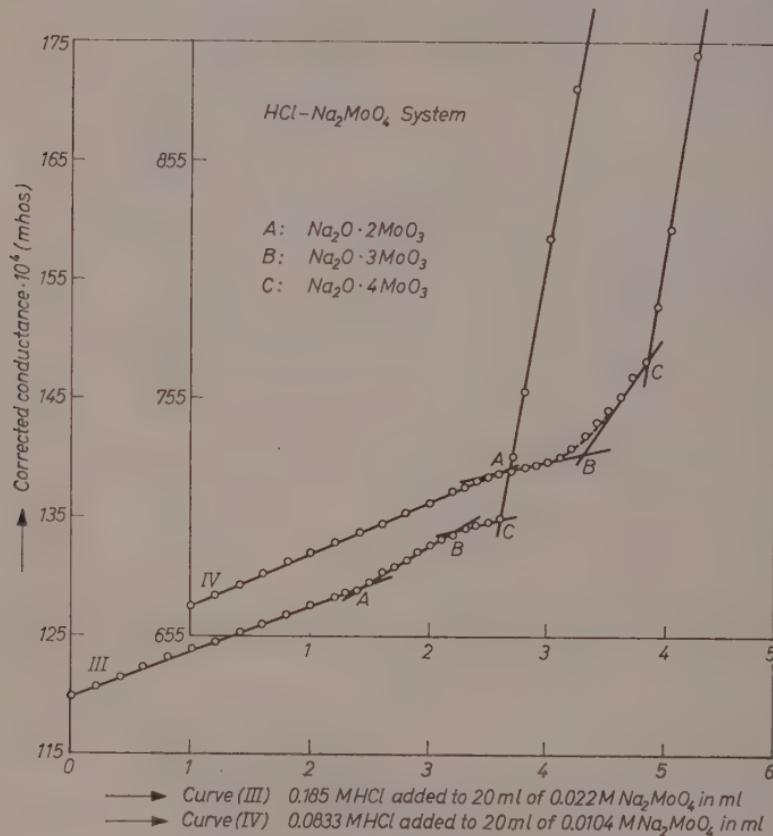


Fig. 4

plotted between *pH* against titrant in ml. As the inflections in these curves were not clearly defined, differential graphs in $d\text{pH}/dV$ were drawn and the points of inflections were marked by pronounced maxima in $d\text{pH}/dV$ in these curves (Fig. 1 to 2). Four sets of titrations between molybdate and *HCl* (of strengths 0.18 M. Na_2MoO_4 and 1.8 M. *HCl*; 0.1 M. and 0.8 M.; 0.06 M. and 0.4 M.; 0.022 M. Na_2MoO_4 and 0.185 M. *HCl*) were performed. 20 ml. of molybdate solution was taken in the

cell each time. Temperature was controlled by an electrically driven thermostat.

Conductimetric titrations (at 1 Kc./s.) were performed using platinised platinum electrodes and a visual null point detector having an additional sensitive amplifier applied to the signal leaving the bridge net work for increasing the sensitiveness of the bridge setting and for performing the rapid and accurate measurements of conductance. The

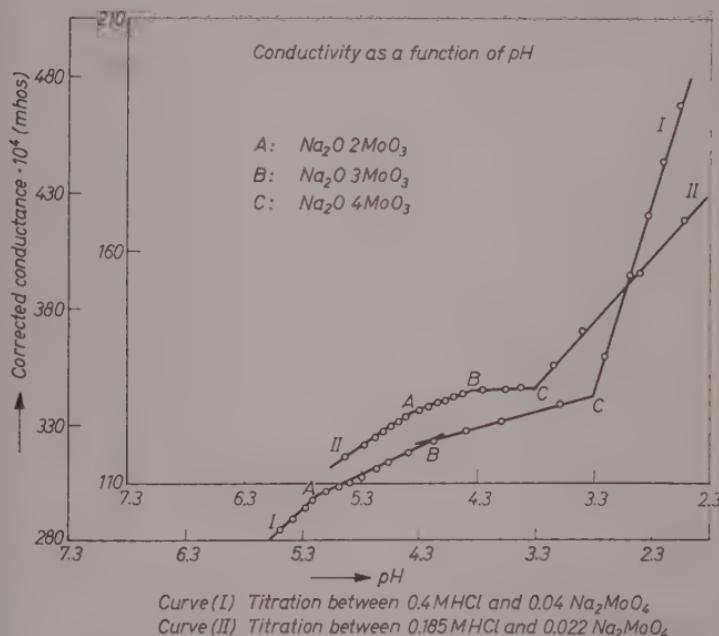


Fig. 5

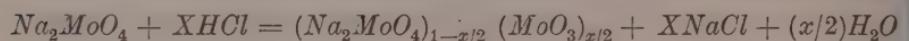
titration cell was kept immersed in an electrically maintained thermostat. The observed conductivity was corrected for the dilution effect⁷ and the corrected conductances were then plotted against the volume of the titrant in ml.; the breaks in the titration curves correspond to the formation of polyanions (Fig. 3 to 4). With a view to bringing out the breaks more prominently, conductance was also plotted as function of the pH (Fig. 5).

⁷ C. F. DAVIES, 'Conductivity of solutions' 1949, p. 238.

Discussion

The glass electrode titration curves of sodium molybdate with *HCl* solutions at various concentrations are similar in their general form. Although the *pH* of sodium molybdate solutions is slightly above 7, a perusal of observations shows that the smallest addition of the acid in the beginning causes a sharp fall in the *pH*, whilst further reaction with *HCl* produces buffer action between *pH* 6.3 to 5.3; subsequently, the addition of one equivalent of *HCl* per sodium molybdate molecule yields a pronounced maxima in *d pH/dV* curves in the region of *pH* 4.9 to 5.5 indicating the formation of dimolybdate ion (Mo_6O_{21})⁻⁶. Further action with acid yields two inflections in curves, shown by marked *d pH/dV*, at points where the molecular ratio *Mo:H* is as 6:8 and 6:9 corresponding to the formation of the so called tri molybdate ($H_2Mo_6O_{21}$)⁻⁴ and tetra or meta molybdate ($H_3Mo_6O_{21}$)⁻³ ions respectively (vide Fig. 1 and 2). It may be noted that in the case of higher concentrations of solutions, the curves are steeper and the *d pH/dV* more pronounced than for diluted reactants. Out of the three inflections shown in the curves, the one, corresponding to the aggregation process of molybdate to tetra molybdate is most marked. It takes a little time for the *pH* values to become steady at the inflection in the curves, particularly in more concentrated solutions of reactants.

The conductimetric titration curves are also similar to one another (Fig. 3 to 4) and show three well defined breaks at positions corresponding to 6*Mo*:6*H*; 6*Mo*:8*H* and 6*Mo*:9*H*, which have been attributed to the formation di, tri and tetra molybdate ions. In all these titrations, the break corresponding to the addition of 1.5 equivalents of *HCl* per sodium molybdate molecule is strongly defined, after which a sharp rise in conductance was observed which was determined to be the same as that expected for the addition of free *HCl* to the system. The reaction seems to proceed to the formation of sodium poly molybdate as follows:



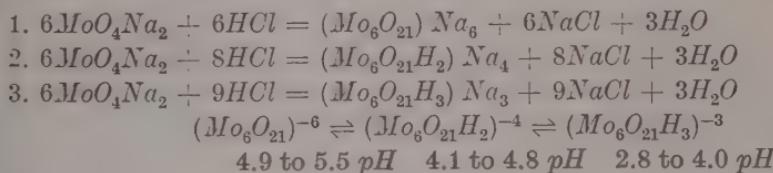
(where *x* = 1.5), this would form sodium tetra molybdate) and that this sodium poly molybdate, behaving as the salt of an acid stronger than the hypothetical H_2MoO_4 , resisted further attack by *HCl*. JANDER et al.³, however, claimed that this tetra molybdate underwent further reaction with acid to form octa molybdate, but this observation could

not be confirmed by our results. The curves (Fig. 5) in which conductance is plotted as function of the *pH* also bring out these three inflections prominently.

A close examination of the observations and curves indicates that the polymerisation ceases after the addition of 1.5 equivalents of *HCl* per sodium molybdate molecule in agreement with the results of preceding *pH* study. The conductimetric results are accurate and dependable. The addition of *HCl* causes the formation of aggregated poly-molybdate ions which sometimes have a faint yellow colour in contrast to the colourless normal molybdate.

The molar ratios and the *pH* ranges at which the polyanions are formed are summarised in Table 1.

The reactions and equilibria between these polyanions of molybdate may be formulated as follows:



The results of conductance and *pH* study on the acid-molybdate system suggesting the formation of di, tri and tetra (meta) molybdate ions are in full confrmity with the observations of RIPAN and DUCA⁸. However, there is no evidence for the formation of para ion at the concentrations of the molybdate studied as suggested by BRITTON and GERMAN (*loc. cit.*).

⁸ R. RIPAN und A. DUCA, Bul. St. Acad. R. P. R. Sect. di Stunte technice si chimice 6 (1954) 75.

Table 1

<i>pH</i> range	Molecular ratio <i>Na</i> ₂ <i>MoO</i> ₄ : <i>HCl</i>	Polyanions
4.9 to 5.5	6 : 6	(<i>Mo</i> ₆ <i>O</i> ₂₁) ⁻⁶
4.1 to 4.8	6 : 8	(<i>Mo</i> ₆ <i>O</i> ₂₁ <i>H</i> ₂) ⁻⁴
2.8 to 4.0	6 : 9	(<i>Mo</i> ₆ <i>O</i> ₂₁ <i>H</i> ₃) ⁻³

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Nitroxychlorid (NO_3Cl)

Von

L. F. R. CAFFERATA, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química y Farmacia
Universidad Nacional de La Plata

(Eingegangen am 21. Dezember 1960)

Es wird der thermische Zerfall des Nitroxychlorids im Temperaturgebiet von 90 bis 130°C eingehend untersucht. Die Reaktion ist komplexer Natur. Der Reaktionsablauf kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$-\frac{d[NO_3Cl]}{dt} = k_1 [NO_3Cl] \left(1 + \frac{[NO_3Cl] - k_2' [NO_2]}{[NO_3Cl] + k_2' [NO_2] + k_4'} \right).$$

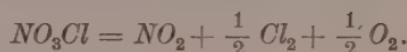
Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt und Aussagen über die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen gemacht.

Das Nitroxychlorid, auch Chlornitrat genannt, wurde zuerst von H. MARTIN¹ und M. SCHMEISSER² und Mitarbeitern hergestellt. Von den gleichen Autoren³ wurde auch eine Reihe von Darstellungsmethoden für diese Substanz beschrieben und Untersuchungen über ihr chemisches und physikalisches Verhalten angestellt.

Die folgende Arbeit behandelt die Kinetik ihres thermischen Zerfalls.

Die Apparatur

Der Zerfall des Nitroxychlorids erfolgt, wie Vorversuche zeigten, bei Temperaturen um 100°C mit bequem meßbarer Geschwindigkeit und führt unter Verdoppelung der Molzahl zu den Endprodukten Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Chlor.



¹ H. MARTIN und TH. JACOBSEN, Angew. Chem. **67** (1955) 524.

² W. FINK, Dissertation, München 1956.

³ H. MARTIN, Angew. Chem. **70** (1958) 97.

Der Ablauf der Reaktion kann demgemäß durch Druckmessungen verfolgt werden.

Als Reaktionsgefäß dienten Kugeln aus Quarz oder Pyrex von etwa 300 cm³ Inhalt. Sie waren über Kapillaren mit einem BODENSTEINSchen Quarzspiralmanometer, das als Nullinstrument diente, und einem Aluminiumventil mit Teflondichtung verbunden, das zu der übrigen Apparatur, den Vorratsgefäßen der Reaktionsteilnehmer, den Pumpen und den Absorbern führte. Die Drucke wurden an einem Quecksilbermanometer abgelesen.

Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Ölthermostaten, dessen Temperatur auf die übliche Weise auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten wurde.

Die Herstellung und Reinigung der Substanzen

Nitroxychlorid. Es wurden von uns die verschiedenen in der Literatur angegebenen Verfahren zur Herstellung von Nitroxychlorid, nämlich die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Stickstoffdioxyd und die Reaktionen des Chlormonoxyds mit Stickstoffdioxyd und mit Stickstoffpentoxyd, alle in kondensierter Phase, ausprobiert. Für unsere Zwecke erwiesen sich die Methoden, die vom Chlormonoxyd ausgehen, als die geeigneteren, denn wir mußten sicher sein, daß das Produkt frei von Nitrylchlorid war, wohingegen die Anwesenheit geringer Mengen Chlors nicht störte.

Das *Chlormonoxyd* wurde durch Reaktion von Chlor mit gelbem Quecksilberoxyd hergestellt und durch mehrmalige Destillation bei tiefer Temperatur vom Chlor befreit.

Das *Chlordioxyd* wurde nach der Methode von BRAY und SCHMIDT durch Reaktion von Kaliumchlorat mit Oxalsäure, gelöst in verdünnter Schwefelsäure, hergestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Das *Stickstoffdioxyd* wurde durch vorsichtiges Erhitzen von Bleinitrat im Sauerstoffstrom gewonnen.

Das *Stickstoffpentoxyd* wurde durch Oxydation von gasförmigem Stickstoffdioxyd mit durch Sauerstoff verdünntem Ozon erhalten.

Die Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Stickstoffdioxyd wurde in der Weise ausgeführt, daß zunächst über festes Stickstofftetroxyd ungefähr das gleiche Volumen (bezogen auf die Flüssigkeit) von Chlormonoxyd destilliert und dann auf etwa -10°C erwärmt wurde. Die Reaktion war nach einigen Stunden beendet. Durch Destillation bei -90°C wurde das Produkt von überschüssigem Stickstofftetroxyd und hiernach das Destillat durch mehrmaliges Fraktionieren bei tiefer Temperatur vom größten Teil des Chlors befreit.

Bei der Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Stickstoffpentoxyd wurde nahezu die entsprechende Menge von Chlormonoxyd über das feste Stickstoffpentoxyd destilliert. Dann wurde die Temperatur langsam auf 0°C erhöht und, sobald Entfärbung eingetreten war, auf -78°C gekühlt. Das Produkt wurde durch Destillation bei tiefer Temperatur von überschüssigem Stickstoff-

pentoxyd befreit und dann der größte Teil des Chlors durch mehrmalige Destillation entfernt. Das Nitroxychlorid wurde als eine bei -78°C klare, schwach grün gefärbte Flüssigkeit erhalten.

Die Reinheit der Substanz wurde durch Dampfdruckmessungen kontrolliert, und ihre Zusammensetzung durch Zerfallsmessungen und chemische Analyse bestimmt. Ultrarotmessungen zeigten lediglich die für das Nitroxychlorid charakteristischen Banden. Der Gehalt der verschiedenen Proben an Nitroxychlorid lag zwischen 93 und 98%, der Rest war Chlor.

Sauersoff, Chlor und Kohlendioxyd wurden Bomben entnommen und auf die übliche Weise gereinigt und getrocknet.

Die Versuche und ihre Resultate

Es wurden im Temperaturgebiet zwischen 90 und 130°C zahlreiche Versuchsreihen durchgeführt. Der Verlauf der einzelnen Versuche zeigte in eindeutiger Weise, daß es sich bei dem Zerfall des Nitroxychlorids nicht um eine einfache Reaktion handelte, daß dieser vielmehr komplexer Natur war.

Um Klarheit zu gewinnen und die Daten zu erhalten, die man benötigt, um die Geschwindigkeitsgleichung aufzustellen und den Reaktionsmechanismus sicherzustellen, wurden in systematischer Weise alle Parameter geändert, die die Geschwindigkeit beeinflussen.

Es wurden die Anfangsdrucke des Nitroxychlorids zwischen 8 und 200 mm *Hg* variiert und zahlreiche Versuche mit Zusatz von Stickstoffdioxyd in Mengen bis zu 80 mm durchgeführt. Um den Einfluß des Gesamtdruckes und der Gefäßwände festzulegen, wurde die Reaktion in Gegenwart inerter Gase, Chlor und Sauerstoff, untersucht und eine Anzahl von Versuchen in Gefäßen aus verschiedenem Material, Pyrex und Quarz, und mit verschiedenem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen durchgeführt.

Ein Vergleich entsprechender Versuche zeigt, daß diese, in Übereinstimmung mit den Resultaten der Vorversuche, gut reproduzierbar sind. Vergleicht man analoge Versuche in Pyrex und Quarz-Gefäßen gleicher Dimensionen, so kann man kaum einen Unterschied feststellen. Stellt man die gleiche Betrachtung jedoch bei Versuchen in Gefäßen mit verschiedenem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen an, so bemerkt man zwar keine große Änderung der Anfangsgeschwindigkeit, muß jedoch feststellen, daß der Abfall der Geschwindigkeit gegen Ende der Reaktion in den Gefäßen mit großer Oberfläche merklich langsamer ist als in denen mit kleinem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Was den Einfluß des Gesamtdruckes anbetrifft, so ist er nur

ering. Von entscheidendem Einfluß auf das gesamte Reaktionsbild ist jedoch das Stickstoffdioxyd. Schon geringe Mengen dieser Substanz senken die Geschwindigkeit erheblich herab. Besonders die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion wird stark beeinflußt. Ist einmal eine größere Menge von Stickstoffdioxyd vorhanden, so ist die weitere Geschwindigkeitsänderung bei weitem nicht mehr so ausgeprägt.

Da während des Einströmens des Nitrooxychlorids in das Reaktionsgefäß immer ein Teil desselben zerfällt — zum Einlassen des Gases und zum Einstellen der Manometerspitzen benötigt man mindestens 20 Sekunden, in der Regel aber Zeiten zwischen $\frac{1}{2}$ und 1 Minute —, so ist bereits zu Beginn der Messungen stets eine bestimmte Menge von Stickstoffdioxyd vorhanden. Diese Menge läßt sich zwar unter Zuwendung der „Einlaßzeit“ und der ersten gemessenen Zerfalls geschwindigkeiten abschätzen, doch ist der so erhaltene Wert stets mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet. Die Geschwindigkeit des stickstoffdioxydfreien Nitrooxychloridzerfalls kann infolgedessen nur durch Extrapolation der gemessenen Geschwindigkeitswerte auf den stickstoffdioxydfreien Zustand erhalten werden.

Was den Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion betrifft, so macht es einige Schwierigkeiten, ihn exakt zu bestimmen, da, wie bereits erwähnt, die Reaktion stets in Gegenwart von Stickstoffdioxyd abläuft, und dies die Geschwindigkeit entscheidend beeinflußt. Man muß also entweder die Geschwindigkeiten analoger Versuche mit gleichem Gehalt von Stickstoffdioxyd miteinander vergleichen, oder aber die auf den stickstoffdioxydfreien Zustand extrapolierten Werte zu Hilfe nehmen. Man erhält dann für den T.K. Werte von etwa 2,8 je 10° Temperaturerhöhung.

Es sei noch auf folgende Beobachtung hingewiesen. Im Laufe der Untersuchungen — es wurden insgesamt etwa 270 Versuche ausgeführt — wurde festgestellt, daß in allen Gefäßen nach Durchführung einer größeren Anzahl von Versuchen Unregelmäßigkeiten auftraten. Sie traten besonders frühzeitig in Gefäßen mit großer Oberfläche und nach Versuchen mit großen Stickstoffdioxydmengen auf.

In allen diesen Fällen konnte die Bildung kleiner Mengen einer schwer flüchtigen, weißen, kristallinen Substanz beobachtet werden. Diese Substanz, die offenbar aus Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor bestand, deren genaue Zusammensetzung jedoch wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen nicht bestimmt werden konnte, war offenbar der Urheber dieser Effekte. Sie ließ sich auch

durch langes Evakuieren nicht völlig entfernen, da in den kälteren Teilen der Apparatur und insbesondere in den Hähnen und Ventilen stets eine gewisse Menge zurückgehalten wurde. Es mußten infolgedessen jedesmal, wenn diese Substanz beobachtet wurde, Rohrleitungen und Reaktionsgefäß, durch neue ersetzt werden.

Die Bildung dieser Substanz hatte zur Folge, daß der Konstanten, die dem „Wandeffekt“ Rechnung trägt, bisweilen bei Versuchen im gleichen Gefäß verschiedene Werte gegeben werden mußten.

In den folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in °C, Quarz oder Pyrex mit Index das Material und

Nr. 70. $T = 100^\circ\text{C}$;			
Pyrex ₁ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$).			
$NO_3Cl = 54,8 \text{ mm}; NO_2 = 0,6 \text{ mm};$			
$P_{tot} = 60,8 \text{ mm. } k_1 = 0,015; k_2' = 38,0; k_4' = 75$			

Nr. 72. $T = 100^\circ\text{C}$;			
Pyrex ₁ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$).			
$NO_3Cl = 182,1 \text{ mm}; NO_2 = 4,0 \text{ mm};$			
$P_{tot} = 204,5 \text{ mm. } k_1 = 0,018; k_2' = 45,6; k_4' = 30$			

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
3,05	2,2	0,71	0,76
7,55	4,7	0,56	0,48
16,9	7,6	0,31	0,33
32,0	10,8	0,21	0,23
94,0	18,2	0,12	0,13
203,0	25,7	0,07	0,07
∞	54,8		

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
1,88	4,5	2,40	2,54
3,82	7,7	1,66	1,81
6,87	11,4	1,22	1,43
16,7	19,7	0,85	1,03
27,1	25,9	0,70	0,71
40,1	32,3	0,49	0,55
57,5	40,0	0,43	0,42
75,1	46,0	0,35	0,34
∞	182,1		

Nr. 54. $T = 110^\circ\text{C}$;			
Pyrex ₁ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$).			
$NO_3Cl = 25,9 \text{ mm}; NO_2 = 0,5 \text{ mm};$			
$P_{tot} = 30,7 \text{ mm. } k_1 = 0,039; k_2' = 18,9; k_4' = 30$			

Nr. 78. $T = 110^\circ\text{C}$;			
Pyrex ₁ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$).			
$NO_3Cl = 92,8 \text{ mm}; NO_2 = 21,5 \text{ mm};$			
$P_{tot} = 118,5 \text{ mm. } k_1 = 0,047; k_2' = 23,1; k_4' = 10$			

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
1,82	1,7	0,93	0,95
4,67	3,8	0,74	0,59
14,9	7,5	0,36	0,33
42,0	11,7	0,16	0,17
110,5	15,9	0,06	0,08
235,0	19,3	0,03	0,03
∞	25,9		

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
5,0	6,0	1,20	1,20
11,7	11,5	0,82	0,88
21,8	17,4	0,59	0,66
33,6	22,5	0,43	0,51
53,3	29,1	0,34	0,39
82,1	36,3	0,25	0,28
115,8	42,8	0,19	0,20
159,2	49,4	0,15	0,14
226,5	57,5	0,12	0,09
∞	92,8		

Nr. 152. $T = 110^\circ\text{C}$;Pyrex₃ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$). $\text{NO}_3\text{Cl} = 49,4 \text{ mm}; \text{NO}_2 = 0,5 \text{ mm};$ $P_{\text{tot}} = 59,4 \text{ mm}. \ k_1 = 0,043;$ $k_2' = 21; k_4' = 30$ Nr. 83. $T = 110^\circ\text{C}$;Quarz ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$). $\text{NO}_3\text{Cl} = 52,8 \text{ mm}; \text{NO}_2 = 0,3 \text{ mm};$ $P_{\text{tot}} = 60,1 \text{ mm}. \ k_1 = 0,043;$ $k_3' = 21; k_4' = 50$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
0,95	2,4	2,53	2,53
3,58	6,3	1,48	1,35
10,2	11,3	0,76	0,73
24,7	17,1	0,40	0,41
47,7	22,7	0,24	0,23
84,0	28,3	0,15	0,13
160,0	35,6	0,09	0,07
∞	49,4		

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
0,98	2,6	2,73	2,50
2,37	4,9	1,62	1,71
4,20	7,2	1,23	1,26
7,32	10,0	0,90	0,93
11,8	13,0	0,67	0,69
17,9	16,2	0,51	0,51
25,6	19,6	0,44	0,39
∞	52,8		

Nr. 31. $T = 110^\circ\text{C}$;Pyrex ($O/V = 7,0 \text{ cm}^{-1}$). $\text{NO}_3\text{Cl} = 24,4 \text{ mm}; \text{NO}_2 = 0,3 \text{ mm};$ $P_{\text{tot}} = 28,1 \text{ mm}. \ k_1 = 0,039;$ $k_2' = 18,9; k_4' = 150$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
3,92	3,4	0,65	0,75
13,8	7,6	0,43	0,49
25,8	10,8	0,27	0,31
43,2	14,0	0,18	0,20
81,8	17,8	0,10	0,11
∞	24,4		

Nr. 191. $T = 110^\circ\text{C}$;Pyrex₅ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$). $\text{NO}_3\text{Cl} = 42,2 \text{ mm}; \text{NO}_2 = 1,0 \text{ mm};$ $\text{Cl}_2 = 204,8 \text{ mm}; P_{\text{tot}} = 254,7 \text{ mm.}$ $k_1 = 0,051; k_2' = 24; k_4' = 10$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
1,27	2,3	1,81	1,90
3,42	5,0	1,26	1,08
8,53	8,1	0,61	0,65
∞	42,2		

Nr. 170. $T = 110^\circ\text{C}$;Pyrex ($O/V = 10,4 \text{ cm}^{-1}$). $\text{NO}_3\text{Cl} = 47,1 \text{ mm}; \text{NO}_2 = 1,5 \text{ mm};$ $P_{\text{tot}} = 54,7 \text{ mm}. \ k_1 = 0,043;$ $k_2' = 21; k_4' = 250$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
1,00	2,2	2,20	1,93
2,87	5,2	1,60	1,56
5,38	8,0	1,11	1,25
9,13	11,4	0,91	1,00
12,50	14,2	0,83	0,80
17,2	17,1	0,61	0,66
23,7	20,8	0,57	0,53
32,6	24,3	0,39	0,41
46,4	28,5	0,30	0,30
67,2	32,8	0,21	0,21
87,6	35,7	0,14	0,15
124,0	39,2	0,10	0,10
159,6	41,9	0,08	0,07
∞	47,1		

die Nummer des Reaktionsgefäßes und O/V dessen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. NO_3Cl , NO_2 , Cl_2 , O_2 , P_{tot} sind die zu Beginn der Messungen vorhandenen Drucke der betreffenden Gase bzw. der

Nr. 243. $T = 110^\circ\text{C}$; Vycor ($O/V = 4,7 \text{ cm}^{-1}$).
 $\text{NO}_3\text{Cl} = 51,4 \text{ mm}$; $\text{NO}_2 = 0,5 \text{ mm}$; $\text{CO}_2 = 386,5 \text{ mm}$.

$$k_1 = 0,043; k_2' = 21; k_4' = 150.$$

$$k_1(\text{CO}_2) = 0,056; k_2'(\text{CO}_2) = 27; k_4'(\text{CO}_2) = 10$$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber } 1}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber } 2}$
2,25	4,3	1,91	2,07	—
5,18	Zugabe von CO_2			
8,27	11,4	0,68	—	0,66
13,4	14,0	0,51	—	0,47
17,7	15,7	0,39 ₅	—	0,38
25,5	18,4	0,35	—	0,29
45,9	23,5	0,26	—	0,23
∞	51,4			

Nr. 15; $T = 120^\circ\text{C}$;
Pyrex₁ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$).
 $\text{NO}_3\text{Cl} = 17,6 \text{ mm}$; $\text{NO}_2 = 0,5 \text{ mm}$;
 $P_{\text{tot}} = 24,9 \text{ mm}$. $k_1 = 0,10$;
 $k_2' = 10$; $k_4' = 10$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
2,75	4,1	1,02	1,08
6,80	6,4	0,57	0,54
14,2	8,8	0,33	0,30
25,8	10,7	0,16	0,17
50,0	13,0	0,09 ₅	0,09
86,2	14,6	0,04	0,04
139,0	15,9	0,02 ₅	0,02
∞	17,6		

Nr. 120. $T = 130^\circ\text{C}$;
Pyrex₁ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$).
 $\text{NO}_3\text{Cl} = 14,9 \text{ mm}$; $\text{NO}_2 = 31,2 \text{ mm}$;
 $P_{\text{tot}} = 47,1 \text{ mm}$. $k_1 = 0,340$;
 $k_2' = 6,5$; $k_4' = 1$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
2,17	1,6	0,74	0,72
6,55	3,7	0,48	0,46
12,17	5,4	0,30	0,31 ₅
21,2	7,0	0,18	0,21
35,2	8,8	0,12	0,14
55,7	10,4	0,08	0,08
93,4	12,0	0,04	0,04
∞	14,9		

Nr. 156. $T = 120^\circ\text{C}$;
Pyrex₃ ($O/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$).
 $\text{NO}_3\text{Cl} = 46,8 \text{ mm}$; $\text{NO}_2 = 1,6 \text{ mm}$;
 $P_{\text{tot}} = 61,2 \text{ mm}$. $k_1 = 0,12$;
 $k_2' = 11,7$; $k_4' = 4$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$	$\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$
1,20	6,2	5,17	5,11
3,48	11,3	2,24	2,22
6,28	15,0	1,32	1,34
13,5	20,3	0,79	0,83
29,0	26,5	0,40	0,43
48,7	30,6	0,21	0,23
75,3	34,2	0,13 ₅	0,13
141,0	39,4	0,08	0,07
∞	46,8		

Gesamtdruck in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur. Die Differenz zwischen P_{tot} und der Summe aus Nitroxychlorid und Stickstoffdioxyd zu Beginn der Reaktion bei den Versuchen, die ohne Fremdgaszusatz durchgeführt wurden, ist durch den Chlorgehalt des Nitroxychlorids und dessen Zerfall während des Einlassens bedingt. $\Sigma \Delta t$ ist die Reaktionszeit in Minuten, $\Sigma \Delta p$

st die diesen Zeiten entsprechende Druckzunahme, $\Delta p / \Delta t_{\text{exp}}$ ist die gemessene, $\Delta p / \Delta t_{\text{ber}}$ die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit in Millimeter je Minute.

Am Kopf der jeweiligen Versuche sind außerdem die Konstanten angegeben, mit denen sie berechnet wurden.

Diskussion der Ergebnisse

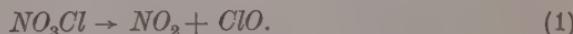
Die Tatsache, daß sich die auf Stickstoffdioxydabwesenheit extrapolierte Zerfallsgeschwindigkeit des Nitroxychlorids etwa proportional mit der ersten Potenz seiner Konzentration ändert und nahezu unabhängig vom Gefäßmaterial und dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Reaktionsgefäßes ist, deutet an, daß der Primärprozeß der Gesamtreaktion der homogene, monomolekulare Zerfall des Nitroxychlorids ist. Unter Berücksichtigung der Struktur des Nitroxychlorids kann man sich zwei verschiedene Zerfallsmöglichkeiten vorstellen, nämlich eine, die zur Bildung eines Cl -Atoms und des instabilen NO_3 -Moleküls führt und eine andere, die unter Abspaltung eines ClO -Radikals direkt Stickstoffdioxyd bildet.



Im Fall a) handelt es sich um die Aufspaltung einer $Cl-O$ -Bindung. Die hierzu notwendige Energie beträgt beim freien ClO -Radikal 63 Kcal⁴, bei den verschiedenen Chlor-Sauerstoffverbindungen im Mittel etwa 50 Kcal⁵.

Im Fall b) wird die O_2N-OCl -Bindung getrennt. Über die hierfür aufzubietende Energie liegen keine Daten vor.

Die aus dem Temperatur-Koeffizienten der Primärreaktion (siehe oben) abgeleitete Aktivierungsenergie beträgt etwa 30 Kcal, liegt also erheblich unterhalb von 50 Kcal, so daß Fall a) schon aus energetischen Gründen als wenig wahrscheinlich anzusehen ist. Man wird also zu der Annahme geführt, daß Fall b) als Primärprozeß anzusehen ist.

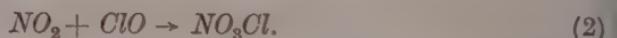


⁴ G. PORTER, Discuss. Faraday Soc. 9 (1950) 60.

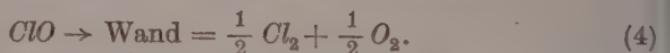
⁵ R. V. FIGINI, E. COLOCCIA und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. Neue Folge 14 (1958) 32.

Für die Richtigkeit der getroffenen Auswahl spricht ferner der beobachtete stark hemmende Einfluß des Stickstoffdioxys, der zwangslos durch eine Reaktion des Stickstoffdioxys mit dem primär gebildeten ClO , die zur Rückbildung des Nitroxychlorids führt, erklärt werden kann.

Wir haben also als Reaktion (2) die folgende anzusehen:



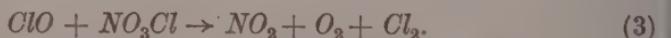
Um den fortschreitenden Zerfall des Nitroxychlorids zu erklären, benötigen wir nun noch eine oder mehrere Reaktionen, die das ClO verbrauchen. Der beobachtete Einfluß von Gefäßen mit großem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen deutet an, daß zum mindesten eine dieser Reaktionen an der Wand erfolgt. Wir haben also:



Mit den Reaktionen (1), (2) und (4) erhält man die folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[\text{NO}_3\text{Cl}]}{dt} = k_1[\text{NO}_3\text{Cl}] \left(1 - \frac{k_2[\text{NO}_2]}{k_2[\text{NO}_2] + k_4} \right). \quad (I)$$

Es zeigte sich jedoch, daß diese Gleichung zu primitiv war, um den Reaktionsablauf richtig darzustellen. Es war notwendig, dem Reaktionsschema noch eine Reaktion des ClO mit einer Nitroxychlorid-Molekel zuzufügen,



Aus diesem Schema mit den Reaktionen (1) bis (4) erhält man dann für den Zerfall des Nitroxychlorids die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[\text{NO}_3\text{Cl}]}{dt} = k_1[\text{NO}_3\text{Cl}] \left(1 + \frac{[\text{NO}_3\text{Cl}] - k_2'[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_3\text{Cl}] + k_2'[\text{NO}_2] + k_4'} \right). \quad (II)$$

Hierin bedeuten k_2' und k_4' die Quotienten k_2/k_3 bzw. k_4/k_3 .

Es zeigte sich, daß mit Gleichung II alle Versuche in befriedigender Weise dargestellt werden konnten.

Was die Bestimmung der einzelnen Konstanten anbelangt, so wurde in folgender Weise vorgegangen. In allen Fällen, in denen k_4' keine zu großen Werte hat, d.h. bei Temperaturen von 100°C und darüber, und in Reaktionsgefäßten ohne große Oberfläche, kann man k_1 aus den auf den NO_2 -freien Zustand extrapolierten Geschwindigkeitswerten mit guter Annäherung berechnen. Mit den Näherungswerten

on k_1 kann man dann aus den Versuchen mit NO_2 -Zusatz k'_2 in entsprechender Näherung bestimmen. Mit beiden erhält man aus den Geschwindigkeitswerten gegen Ende der Reaktion, wo die Konzentration des Nitroxychlorids gering ist und k'_4 die Geschwindigkeit maßgebend beeinflußt, einen Wert für letztere Konstante. Mit dem so erhaltenen k'_4 kann nunmehr k_1 in besserer Annäherung bestimmt werden und hiermit auch wieder k'_2 und somit schließlich auch k'_4 . Das Verfahren wurde in der Regel zweimal angewendet, um die Endwerte für k_1 , k'_2 und k'_4 für den betreffenden Versuch zu erhalten.

Es zeigte sich, daß k_1 und k'_2 vom Gefäßmaterial und vom Verhältnis O/V der Reaktionsgefäß unabhängig waren. Es konnten also, wenn diese Konstanten einmal bekannt waren, k'_4 für die verschiedenen Versuche bestimmt werden. k'_4 wird als Konstante einer Wandreaktion in entscheidender Weise vom Gefäßmaterial, dem Verhältnis O/V und dem Gesamtdruck beeinflußt.

Da sich die Gefäßoberfläche infolge der sich, wie eingangs beschrieben, im Laufe der Versuche bildenden festen weißen Substanz laufend verändert, kommt es vor, daß k'_4 im selben Reaktionsgefäß bei verschiedenen Versuchen verschiedene Werte annehmen kann.

Um die durch die Bildung dieser Substanz bedingten Störungen

zu vermeiden, wurden Versuche in Aluminium- und Nickelgefäßen durchgeführt, die vorher längere Zeit mit Fluor bzw. mit Chlor behandelt worden waren. Die Versuche hatten keinen Erfolg. Die beobachteten Anfangsgeschwindigkeiten hatten zwar etwa die gleichen Werte wie sie in Pyrex- und Quarzgefäßen gefunden wurden. Im weiteren Verlauf der Versuche traten jedoch unkontrollierbare Reaktionen auf, offenbar bedingt durch direkte Reaktion des Stickstoffdioxyds mit der Gefäßwand.

k_1 ist die Geschwindigkeitskonstante des monomolekularen Zerfalls des Nitroxychlorids. Die Konstante ist schwach druckabhängig. Bei einem Druck des Nitroxychlorids von 15 bis 25 mm ist sie etwa 10 bis 15% kleiner, und bei einem Druck von 150 bis 200 mm etwa 10 bis 15% größer als bei einem solchen von 50 bis 70 mm. Die Genauigkeit in der Bestimmung von k_1 ist nicht ausreichend, um die Druck-

Tabelle 1. Werte der Konstanten k_1 und k'_2 für Versuche mit NO_3Cl -Drucken von 50 bis 70 mm

T °C	$k_1 \cdot 10^2$ min^{-1}	k'_2
90	0,54	69,0
100	1,5	38,0
110	4,3	21,0
120	12,0	11,7
130	34,0	6,5

abhängigkeit von k_1 exakt festzulegen. Hinzu kommt, daß k_2 , die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion von (1), naturgemäß im gleichen Maße druckabhängig ist wie k_1 . Die Druckeffekte heben sich infolgedessen, wie aus der Form der Gleichung II ohne weiteres zu ersehen ist, insbesondere bei Anwesenheit größerer Mengen von NO_2 , weitgehend auf. Sie werden jedoch klar ersichtlich, wenn man auf den Zustand $NO_2 = 0$ extrapoliert, oder Geschwindigkeitswerte vergleicht, die bei Anwesenheit geringer Mengen dieser Substanz erhalten wurden.

$k_{1\infty}$ kann dementsprechend durch Extrapolation nicht exakt gewonnen und somit die Aktivierungsenergie dieser Reaktion auch nicht genau bestimmt werden. Andererseits deutet die gefundene geringe Druckabhängigkeit von k_1 darauf hin, daß wir uns bereits im linearen Teil der Kurve $1/k_p \rightarrow 1/p$ befinden und daß diese Kurven für verschiedene Temperaturen nahezu parallel verlaufen. Tatsächlich haben wir für verschiedene Drucke innerhalb der Versuchsgenauigkeit stets den gleichen Temperaturkoeffizienten von $2,8 \text{ je } 10^\circ\text{C}$ Temperaturerhöhung erhalten. Dem entspricht eine Aktivierungsenergie von etwa 30 kcal. Die Genauigkeit des Wertes dürfte etwa 2,5 kcal sein.

Wir haben den thermischen Zerfall des dem Nitroxychlorid strukturgleichen und nahe verwandten Nitroxyfluorids sehr genau untersucht* und gefunden, daß dessen monomolekularer Zerfall, soweit es den Primärprozeß betrifft, offenbar sehr ähnlich verläuft. Der Halbwertsdruck liegt bei etwa 30 mm, und die Aktivierungsenergie beträgt 31,5 kcal.

Unter Berücksichtigung dieser Analogie dürfte man keinen allzugroßen Fehler machen, wenn man annimmt, daß $k_{\infty NO_2 Cl}$ etwa 80% oberhalb des Wertes von k_1 bei 60 mm liegt. Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von Nitroxychlorid bei unendlich hohem Druck läßt sich dann durch folgende Gleichung darstellen:

$$k_{1\infty} = 1,5 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-\frac{30\,000}{4,57 \cdot T}} \text{ sek}^{-1}.$$

Wendet man die Theorie von HINSELWOOD und LINDEMANN an, so läßt sich feststellen, daß alle Freiheitgrade des Moleküls an der Aktivierungsreaktion beteiligt sind, und daß der Ausbeutefaktor γ , für den Aktivierungs- und Desaktivierungsprozeß bei etwa 1 liegt.

* Unveröffentlichte Versuche, siehe auch W. E. SKIENS and G. H. CADY, J. Amer. chem. Soc. 80 (1958) 5640.

In der Geschwindigkeitsgleichung II kommen die Konstanten k_2 , k_3 und k_4' nicht getrennt vor, sondern lediglich die Quotienten $k_2/k_3 = k_2'$ und $k_4/k_3 = k_4'$. Es kann jedoch als sicher angesehen werden, daß Reaktion (2) als Assoziationsreaktion keinen oder nur einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten hat. Die aus dem Temperaturkoeffizienten von k_2' berechnete Aktivierungsenergie q_2' dürfte dementsprechend nahezu ganz auf das Konto von Reaktion (3) kommen.

$$q_2' = q_2 - q_3, \quad q_2 \approx 0$$

$$q_3 \approx -q_2' \approx 17 \text{ kcal}.$$

Die bimolekulare Reaktion (3) zwischen dem Radikal ClO und der NO_3Cl -Molekel hat also eine Aktivierungsenergie von etwa 17 kcal.

Man ersieht aus dem Absolutwert von k_2' , daß die Assoziationsreaktion (2) einen sehr kleinen sterischen Faktor haben muß.

Was die Werte von $k_4' = k_4/k_3$ anbetrifft, so ist zu sagen, daß bei gleichen Temperaturen k_4 und somit k_4' die Tendenz haben, mit sinkendem Gesamtdruck höhere Werte anzunehmen. Da der Transport der ClO -Radikale* an die Wand bei kleinem Druck schneller vorstatten geht als bei hohem Druck, so ist ein solcher Effekt vorauszusehen. Das gleiche gilt für das Ansteigen der Konstanten in Gefäßen mit großem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Was die Temperaturabhängigkeit von k_4 anbelangt, so werden Diffusions- und Konvektionsvorgänge bekanntlich relativ wenig von der Temperatur beeinflußt. Die Aktivität der Oberfläche selbst kann natürlich besonders in dem hier beschriebenen Falle temperaturabhängig sein. Insgesamt genommen dürfte jedoch der Temperatureinfluß von k_3 bei weitem den von k_4 überwiegen, so daß als Folge hiervon k_4' mit steigender Temperatur kleinere Werte annimmt.

Zusammenfassung

1. Es wird die Kinetik des thermischen Zerfalls von Nitroxychlorid im Temperaturgebiet von 90 bis 130 °C unter Zusatz von NO_2 und inerter Gase in Pyrex- und Quarzgefäß mit verschiedenem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen untersucht.

* G. PORTER and F. J. WRIGHT, Faraday Soc. Discuss. **14** (1953) 23, haben bei Versuchen mit der Flash-Methode gefunden, daß die ClO -Radikale in bimolekularer Reaktion verschwinden. Unter unseren Versuchsbedingungen ist eine derartige bimolekulare Reaktion nicht festzustellen.

2. Die Zerfallsgeschwindigkeit lässt sich durch die Gleichung

$$-\frac{d[NO_3Cl]}{dt} = k_1[NO_3Cl] \left(1 + \frac{[NO_3Cl] - k_2'[NO_3']}{[NO_3Cl] + k_2'[NO_2] + k_4'} \right)$$

darstellen.

3. Die Reaktion beginnt mit dem homogenen, monomolekularen Zerfall des NO_3Cl -Molekül in ClO und NO_2 , dessen Geschwindigkeitskonstante im untersuchten Druckgebiet schwach druckabhängig ist:

$$k_{1\infty} = 1,5 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-\frac{80000}{4,57 \cdot T}} \text{ sek}^{-1}.$$

4. Die durch anwesendes NO_2 bedingte Reaktionshemmung wird durch die Rückbildung von NO_3Cl durch die Assoziation des primär gebildeten ClO mit NO_2 bedingt. Diese Reaktion (2) ist wie Reaktion (1) schwach druckabhängig.

5. Die primär gebildeten ClO -Radikale können außer nach Reaktion (2) noch in bimolekularer Reaktion (3) mit NO_3Cl -Molekülen reagieren. Dieser Reaktion kommt eine Aktivierungsenergie von etwa 17 kcal zu. Sie werden ferner in einer Wandreaktion (4) verbraucht.

Berechnung von Aktivierungsenergien

III. Grundlagen der klassisch-korpuskularen Behandlung

Von

WALTHER KLEINPAUL*

Richard Arvid Knies, meinem Lehrer in darstellender Geometrie, in dankbarer Erinnerung gewidmet.

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. Dezember 1960)

Zu den Grundlagen der korpuskular-mechanischen Berechnung der Aktivierungsenergie von Austauschprozessen zählen eine Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie und das Modell dreier linear angeordneter Zentren, bei denen nur unmittelbare Nachbarn in Wechselwirkung treten. Für Austauschprozesse, die sich nur in einem Außenzentrum unterscheiden, ist die Aktivierungsenergie praktisch der algebraischen Summe aus der Aktivierungsenergie des zugeordneten Prozesses mit gleichen Außenzentren (symmetrischer Prozeß) und der halben Reaktionsenthalpie gleich, solange weder die Summe noch die Differenz kleiner als null ist. (Dann ist die Aktivierungsenergie entweder null oder der Reaktionsenthalpie gleich.) Bei der Ableitung dieser Beziehung ergibt sich, daß alle Dreizentrenprozesse mit gleichem Innenzentrum und jeweils identischen Außenzentren (symmetrische Prozesse) die gleiche Aktivierungsenergie besitzen. Damit läßt sich die Energieerniedrigung am gratigen Sattel infolge Entartung von Ausgangs- und Endzustand (Resonanzenergie des aktivierten Komplexes) aus der Übergangswahrscheinlichkeit bestimmen. Das Modell der konsequent durchgeföhrten Potentialkurvenmethode hat die Eigenschaft, daß die absoluten Beträge von Bindungs- und Abstoßungskraft im Ausgangssystem am Sattel gleich sind. Das gleiche gilt vom Endsystem. Aus dem Modell folgt auch, daß die gemessene Aktivierungsenergie bei Reaktionstemperatur um $\frac{3}{2} \cdot R \cdot T$ kleiner ist als die theoretische am absoluten Nullpunkt. Ferner ergibt sich eine Beziehung zwischen den Wechselwirkungsenergien eines Zentrenpaars im gebundenen und ungebundenen Zustand, die die Ermittlung des sonst unbestimmten Abstoßungsexponenten gestattet.

* Anschrift: München 42, Behamstraße 10.

1. Modell der Potentialkurvenmethode

Wie bereits im zweiten Teil besprochen¹, haben OGG und POLANYI 1935 erstmals die Wechselwirkung reagierender Zentren zur Berechnung der Aktivierungsenergie von Austauschprozessen klassisch-korpuskular behandelt². Im folgenden soll nun gezeigt werden, auf welchen Grundlagen die Potentialkurvenmethode der POLANYISchen Schule ruht, wenn man sie konsequent durchführt.

Wesentlich ist, daß man sich über das verwendete Modell Klarheit verschafft. Der energetische Ablauf sei bezüglich des Zustandes der beteiligten Elektronen adiabatisch. Ferner sei die Methode vorerst auf Austauschprozesse beschränkt, an denen keine Mehrfachbindungen beteiligt sind oder mit einem reagierenden Zentrum in Konjugation stehen. Schließlich seien die drei reagierenden Zentren linear im Übergangszustand angeordnet, wobei nur die Wechselwirkung unmittelbar benachbarter Zentren berücksichtigt wird.

Dieses Modell führt dazu, daß nur die Wechselwirkung zwischen dem Innenzentrum und dem einen wie dem anderen Außenzentrum im gebundenen Zustand und im ungebundenen auftritt. Die Wechselwirkung im ungebundenen Zustand wird nach dem klassisch-korpuskularen Kraftzentrenmodell durch die elektrostatische (Induktion) und elektrokinetische Anziehungskraft und die Abstoßungskraft der elastischen Deformation beschrieben. Die Wechselwirkung im gebundenen Zustand wird jedoch empirisch durch die MORSE-Funktion ausgedrückt. Dadurch wird es überhaupt erst möglich, kovalente Bindungen im Rahmen eines klassisch-korpuskularen Modells zu behandeln.

Zur Beschreibung des Modells kommt man also mit zwei Arten der Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Zentrenabstand (daher der Name Potentialkurvenmethode) aus, wobei die Potentialkurve für ungebundene Zentrenpaare wegen des Abstoßungsgliedes (Abstoßungsexponent) noch unbestimmt ist. Es ist jedoch vernünftig anzunehmen, daß für ein und dasselbe Zentrenpaar (symmetrischer Austauschprozeß) ein Zusammenhang zwischen dem Bindungs- und Abstoßungspotential bestehen muß, wie es schon SATO bei der Verbesserung der halbempirischen Methode tut³. Das klassisch-korpuskulare Modell liefert nun auf Grund der Temperaturabhängigkeit von

¹ W. KLEINPAUL, Z. physik. Chem. Neue Folge **27** (1961) 343.

² R. A. Jr. OGG and M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 604.

³ S. SATO, J. chem. Physics **23** (1955) 592.

Bindungs- und Abstoßungsenergie eine für die Abstände im aktivierte Komplex gültige Beziehung zwischen diesen Größen.

Streng genommen ist im klassisch-korpuskularen Modell der adiabatische Ablauf eines Dreizentrenprozesses gar nicht möglich, sondern nur die Aufeinanderfolge zweier Zweizentrenprozesse, die Dissoziation der ursprünglichen Bindung gefolgt von der Bildung der neuen Bindung, weil sich nur Systeme mit lokalisierter Bindung beschreiben lassen. Erst wenn man die Wahrscheinlichkeit des Überganges vom Bindungssystem des Ausgangszustandes zu dem des Endzustandes für die Zentrenabstände einführt, bei denen die Zustände energiegleich sind (Schnitt der Potentialflächen), gelangt man infolge der Energieaufspaltung des entarteten Übergangszustandes zu einem adiabatischen Verhalten der reagierenden Elektronen bei Austauschprozessen.

Im Zusammenhang mit der Berechnung der Aktivierungsenergie von Dreizentrenprozessen interessiert nun nicht die Übergangswahrscheinlichkeit, sondern das Ausmaß der Energieerniedrigung für den Grundzustand der reagierenden Elektronen bei den Koordinaten des Übergangskomplexes (Entartungs- oder Resonanzenergie des aktivierte Komplexes). Letztere läßt sich nach ZENER aus der Übergangswahrscheinlichkeit ermitteln⁴, für die jedoch bislang eine Bestimmungs-gleichung fehlt. Dies ändert sich, wenn man davon Gebrauch macht, daß die Aktivierungsenergie aller Austauschprozesse, die das gleiche Innenzentrum besitzen und bei denen jeweils Ausgangs- und End-zustand übereinstimmen (symmetrische Prozesse), gleichgroß ist, was sich aus der Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Reaktions-enthalpie bei Austauschprozessen ableitet.

2. Eigenschaften des aktivierte Komplexes

Bei linearer Anordnung der reagierenden Zentren läßt sich die potentielle Energie V eines Austauschprozesses $X + YZ = XY + Z$ in kotierter Projektion als Funktion der beiden Abstandskoordinaten $d(XY)$ und $d(YZ)$ darstellen. Da im klassisch-korpuskularen Modell nur Systeme mit lokalisierter Valenz vorkommen, spaltet das reagierende System in das Ausgangssystem $X + YZ$ und das Endsystem $XY + Z$ auf. Diese Verhältnisse findet man in Abb. 1 veranschaulicht. Die Potentialflächen beider Systeme überlagern sich so, daß der

⁴ C. ZENER, Physic. Rev. 38 (1931) 277.

Zustand völliger Dissoziation $X + Y + Z$ in beiden Systemen energiegleich wird. Ausgangs- und Endzustand unterscheiden sich dann um den Betrag der Reaktionsenthalpie.

Da nur unmittelbare Nachbarn in Wechselwirkung treten, hängen die Bindungsenergie B der gebundenen Zentren (MORSE-Potential) und

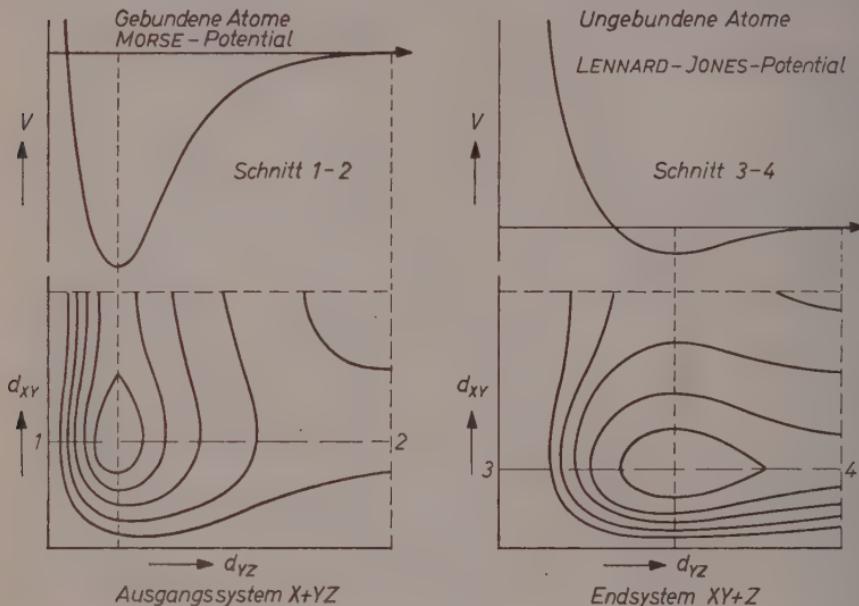


Abb. 1. Potentialflächen der lokalisierteren Bindungssysteme von Ausgangs- und Endzustand eines Austauschprozesses $X + YZ = XY + Z$ samt charakteristischen Potentialkurven des Zentrenpaars YZ im gebundenen und ungebundenen Zustand

die Abstoßungsenergie A der ungebundenen Zentren (LENNARD-JONES-Potential) jeweils nur von einer Koordinate ab. Für das Ausgangssystem a und das Endsystem e ergeben sich somit die folgenden Beziehungen:

$$B_a = B(d_{YZ}), \quad A_a = A(d_{XY}); \quad B_e = B(d_{XY}), \quad A_e = A(d_{YZ}). \quad (1)$$

Die potentielle Energie beider Systeme setzt sich additiv aus der Bindungs- und Abstoßungsenergie zusammen.

$$V_a(d_{XY}, d_{YZ}) = B_a + A_a, \quad V_e(d_{XY}, d_{YZ}) = B_e + A_e. \quad (2)$$

Bei der Überlagerung schneiden sich die beiden Potentialflächen in einer Raumkurve s , für deren Koordinaten Energiegleichheit gilt.

$$B_a(s) + A_a(s) = B_e(s) + A_e(s). \quad (3)$$

Auf Grund der Form der Potentialkurven (siehe Abb. 1) besitzt die Schnittkurve s ein Minimum x , das die Energie des Übergangszustandes ohne Berücksichtigung der Entartungsenergie darstellt und dessen Koordinaten die Abstände im aktivierte Komplex definieren. Die Werte für den Übergangskomplex erhalten wir, wenn wir von der Energiebeziehung, Gl. (3), zur Kraftfunktion übergehen und letztere nullsetzen. Da die Energieglieder jeweils nur von einer Koordinate abhängen, genügt gewöhnliche Differentiation.

$$dB_a(x)/dX_Z + dA_a(x)/dX_Y = 0 = dB_e(x)/dX_Y + dA_e(x)/dX_Z. \quad (4)$$

Aus Gl. (4) ergibt sich für das zugrunde gelegte Modell die Eigenschaft des aktivierte Komplexes von Dreizentrenprozessen, daß die absoluten Beträge von Bindungskraft $K(B)$ und Abstoßungskraft $K(A)$ des Ausgangssystems a bei seinen Koordinaten x gleichgroß sind. Das gilt ebenso für das Endsystem e .

$$|K_a(B_x)| = |K_a(A_x)|, \quad |K_e(B_x)| = |K_e(A_x)|. \quad (5)$$

Dies kann man auch so ausdrücken, daß die Summe aus den absoluten Beträgen von Bindungs- und Abstoßungskraft der einen Koordinate im aktivierte Komplex derselben Summe der anderen Koordinate gleich ist.

$$|K_a(B_x)| + |K_e(A_x)| = |K_e(B_x)| + |K_a(A_x)|. \quad (6)$$

Die geometrische Auslegung des Ergebnisses, die in Abb. 2 wieder-gegeben ist, führt zu den folgenden Eigenschaften des Sattels:

1. Die Tangentialebenen an die beiden Potentialflächen von Ausgangs- und Endsystem im Minimum ihrer Schnittkurve stehen parallel zur Winkelhalbierenden der Abstandscoordinaten, aber verschieden stark geneigt zur Ebene dieser Koordinaten.

2. Der Reaktionspfad in der Umgebung des Sattels verläuft in einer Ebene senkrecht zur Winkelhalbierenden der Abstandscoordinaten.

Es sei vermerkt, daß das Ergebnis unabhängig davon ist, in welchem Winkel die Abstandskoordinaten zueinander stehen und in welchem Maße die Skalen der Koordinaten verzerrt sind, wie es nach EYRING zu einer getreuen Wiedergabe des Wechsels von Translations- und Schwingungsenergie erforderlich ist⁵. Solange man sich auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie von Austauschprozessen beschränkt, kann man der Einfachheit halber rechtwinkelige Koordinaten mit gleichen Skalen verwenden, wie es in Abb. 2 geschehen ist.

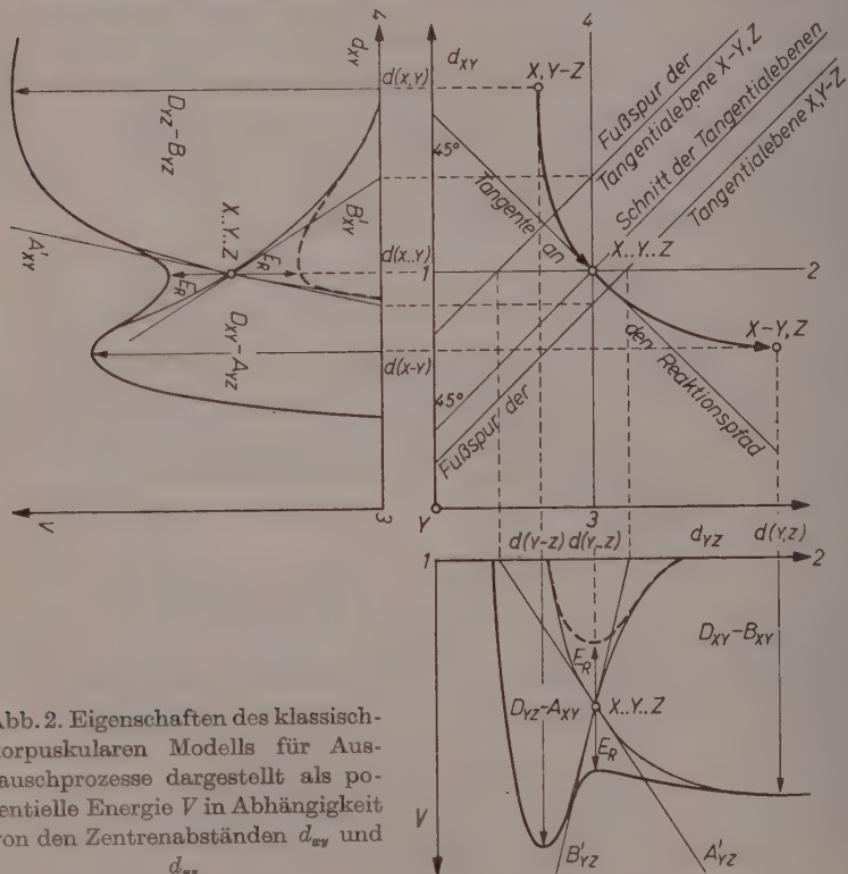


Abb. 2. Eigenschaften des klassisch-korpuskularen Modells für Austauschprozesse dargestellt als potentielle Energie V in Abhängigkeit von den Zentrenabständen d_{xy} und d_{yz} .

Legt man das Nullniveau der potentiellen Energie in den Ausgangszustand, so folgt schließlich aus Gl.(2) die nachstehende Beziehung für die Aktivierungsenergie E von Austauschprozessen:

$$E = B_a(x) + A_a(x). \quad (7)$$

⁵ S. GLASSTONE, K. LAIDLER and H. EYRING, Theorie of rate processes, 1941.

Den der Gl.(4) analogen Ausdruck für symmetrische Prozesse $X + YX = XY + X$ haben POLANYI und Mitarbeiter (1941) gefunden⁶. Da hier Ausgangs- und Endsystem sowie die beiden Abstandskoordinaten identisch sind, vereinfacht sich die Bedingung für den aktivierte Komplex wie folgt:

$$d B(d_x)/dd = -d A(d_x)/dd. \quad (8)$$

Bindungs- und Abstoßungskraft sind im Übergangszustand eines symmetrischen Austauschprozesses dem Betrage nach gleichgroß.

Die Schnittkurve der gleichgestalteten Potentialflächen von Ausgangs- und Endsystem ist eben. Die Projektion der Schnittkurve fällt mit der Winkelhalbierenden der identischen Abstandskoordinaten zusammen. Die Tangentialebenen an die Potentialflächen im Minimum der Schnittkurve sind gleichweit von der Winkelhalbierenden entfernt.

Auf Grund dieser einfachen Verhältnisse lassen sich Energie und symmetrischer Abstand des Sattels in der (V, d) -Ebene darstellen. Dabei ist die Neigung der Tangenten im Schnittpunkt der Potentialkurven von Bindungs- und Abstoßungsenergie dem Betrage nach gleichgroß.

Sofern man das Abstoßungspotential $A(d)$ kennt, lassen sich aus der Energie- und Kraftbeziehung, Gl.(3) und (4), die beiden unbekannten Zentrenabstände $d_{XY}(x)$ und $d_{YZ}(x)$ im Übergangskomplex unsymmetrischer Austauschprozesse und damit auch deren Aktivierungsenergie bestimmen. Bei symmetrischen Prozessen fällt die Energiebeziehung wegen Koordinatengleichheit weg, so daß zur Ermittlung des Zentrenabstandes im aktivierte Komplex auch nur eine Gleichung zur Verfügung steht. Zu den unbekannten Exponenten der Abstoßungspotentiale gelangt man über die entsprechenden symmetrischen Prozesse, da es eine Beziehung zwischen Bindungs- und Abstoßungspotential bei gleichen Zentrenpaaren geben muß.

3. Temperaturabhängigkeit der wahren Aktivierungsenergie

Da bei einer großen Anzahl reagierender Partner der Energieinhalt dieser Systeme statistisch verteilt ist, kann man für diese Systeme einen mittleren Energieinhalt definieren, der jeweils von der Reaktions-

⁶ E. C. BAUGHAN and M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **37** (1941) 648.

temperatur abhängt. Wenn man ferner annimmt, daß nur der Bruchteil der Systeme reagiert, deren Energieinhalt einen kritischen Betrag überschreitet, der sich aus der Struktur der reagierenden Partner ableitet und darum temperaturunabhängig ist, so folgt, daß die wahre Aktivierungsenergie, bei der der Temperatureinfluß des Häufigkeitsfaktors ausgeschaltet ist, als Differenz zwischen der kritischen Energie und der mittleren Energie der Reaktionspartner temperaturabhängig sein muß. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man im Rahmen des klassisch-korpuskularen Modells.

Im Modell für Dreizentrenprozesse stellt sich die wahre Aktivierungsenergie $E(T)$ nach Gl.(7) als Summe der Energien zur Aufweitung der zu lösenden Bindung bis zum kritischen Abstand, $B(T)$, und zur Annäherung der ursprünglich ungebundenen Zentren an diesen Abstand, $A(T)$, dar.

$$E(T) = B(T) + A(T). \quad (9)$$

Der Anteil der Bindungsenergie $B(T)$ röhrt von einer Schwingung her, die zwei mechanische Freiheitsgrade beansprucht, deren Wärmeäquivalent daher $2 \cdot R \cdot T/2$ beträgt. Bezeichnen wir mit B_0 den Anteil der Bindungsenergie am absoluten Nullpunkt der Temperatur, so gilt bei der Reaktionstemperatur T

$$B(T) = B_0 - R \cdot T. \quad (10)$$

Der Anteil der Abstoßungsenergie $A(T)$ an der wahren Aktivierungsenergie entsteht durch einen zentralen Stoß mit Deformation der ungebundenen Zentren (nichtzentrale Stöße werden im Häufigkeitsfaktor berücksichtigt). Bei linearer Anordnung der zwei reagierenden Zentren sind also gleichzeitig eindimensional-kinetische und potentielle Energie vorhanden. Eine solche Potentialfunktion besitzt wie die Bindungsenergie mechanische Freiheitsgrade, was einem Wärmeäquivalent von $R \cdot T$ entspricht. Setzt man A_0 für den Anteil der Abstoßungsenergie am absoluten Nullpunkt, so erhält man bei der Reaktionstemperatur T

$$A(T) = A_0 - R \cdot T. \quad (11)$$

Führen wir die Beziehungen (10) und (11) in Gl.(9) ein, so ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der wahren Aktivierungsenergie von Dreizentrenprozessen

$$E(T) = E_0 - 2 \cdot R \cdot T, \quad (12)$$

wenn man für die Aktivierungsenergie am absoluten Nullpunkt der Temperatur, die theoretische, $E_0 = B_0 + A_0$ setzt. Vergegenwärtigen wir uns den Zusammenhang zwischen der gemessenen oder ARRHENIUSSEN Aktivierungsenergie E_g und der wahren, wie er im ersten Teil der Abhandlung über die Berechnung von Aktivierungsenergien dargelegt wurde⁷, so erhält man schließlich für die gesamte Temperaturabhängigkeit der gemessenen Aktivierungsenergie von Dreizentrenprozessen in Näherung den folgenden Ausdruck:

$$E_g = E_0 - 3 \cdot R \cdot T/2. \quad (13)$$

Damit kann man für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k der erwähnten Prozesse nach TRAUTZ

$$k = H \cdot e^{-E_g/R \cdot T} = H \cdot e^{3/2 - E_0/R \cdot T} \quad \text{für } T \leq 2 \cdot E_0/3 \cdot R \quad (14)$$

schreiben, wobei hier der Häufigkeitsfaktor H als temperaturunabhängig anzusehen ist. Da die Aktivierungsenergie chemischer Elementarprozesse als positive Größe definiert ist, wird es verständlich, daß die ARRHENIUSSEN Beziehung nur bis zu solchen Reaktionstemperaturen T gilt, für die die thermische Energie $3 \cdot R \cdot T/2$ nicht größer als die jeweilige theoretische Aktivierungsenergie E_0 ist (siehe Gl. 13). Man muß aber im Auge behalten, daß das Abzählen der Temperaturäquivalente der mechanischen Freiheitsgrade nur eine erste Näherung darstellt und man im speziellen Fall die Quantelung der Schwingungsenergien entsprechend der Reaktionstemperatur berücksichtigen muß.

Im Rahmen des klassisch-korpuskularen Modells folgt für die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie von Zweizentrenprozessen, wenn es sich um eine Dissoziation handelt,

$$E(T) = D - R \cdot T, \quad (15)$$

da für die Dissoziationsenergie D Gl.(10) gilt. Bei der Rekombination existiert keine Temperaturabhängigkeit, da die Aktivierungsenergie null ist, weil sich ungesättigte Teilchen nicht abstoßen.

⁷ W. KLEINPAUL, Z. physik. Chem. Neue Folge 26 (1960) 313.

Wendet man das Modell auf das Reaktionsknäuel des Vierzentrenprozesses an, so ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie

$$E(T) = B_0(1) + B_0(2) + A_0(3) + A_0(4) - 4 \cdot R \cdot T, \quad (16)$$

da zwei Bindungen gelöst (1, 2) und zwei geknüpft werden (3, 4).

4. Beziehung zwischen Bindungs- und Abstoßungsenergie

Wie bereits gesagt, ist für ein und dasselbe Zentrenpaar ein Zusammenhang zwischen den Wechselwirkungsenergien im gebundenen und ungebundenen Zustand zu erwarten. An den symmetrischen Dreizentrenprozessen $X + YX = XY + X$ beteiligen sich nur zwei Zentrenpaare der gleichen Art XY im gebundenen und ungebundenen Zustand. Im Rahmen des klassisch-korpuskularen Modells bieten die Struktur des Sattels und die Temperaturabhängigkeit der wahren Aktivierungsenergie von symmetrischen Austauschprozessen die Möglichkeit, Bindungs- und Abstoßungsenergie bei den Koordinaten des aktivierte Komplexes zu verknüpfen.

Auf Grund von Gl. (12) muß es eine Reaktionstemperatur T_e geben, bei der die Aktivierungsenergie $E(T_e)$ symmetrischer Austauschprozesse null wird. Die Betrachtung des Modells an Hand von Abb. 2 lehrt, daß die Energie zur Aufweitung der zu lösenden Bindung bis zum Abstand im aktivierte Komplex wie die zur Annäherung der ursprünglich ungebundenen Zentren bis auf den kritischen Abstand jede für sich erst bei der Reaktionstemperatur T_e null wird. Aus Gl. (9) folgt dann:

$$B(T_e) = 0 = A(T_e). \quad (17)$$

Für den Bindungs- und Abstoßungsanteil der Aktivierungsenergie am absoluten Nullpunkt der Temperatur ergeben sich nun an Stelle der Gl. (10) und (11) die beiden Ausdrücke:

$$B_0 = R \cdot T_e, \quad A_0 = R \cdot T_e. \quad (18)$$

Aus diesen Beziehungen folgt schließlich für ein und dasselbe Zentrenpaar XY im symmetrischen Übergangskomplex eine Verknüpfung der als MORSE-Potential bekannten Wechselwirkungsenergie

gebundener Zentren mit der wegen des Abstoßungsexponenten unbekannten Wechselwirkungsenergie ungebundener Zentren.

$$B_0(XY) = A_0(XY). \quad (19)$$

Über die Bestimmung der energetischen Verhältnisse beim symmetrischen Austauschprozeß läßt sich so die Wechselwirkungsenergie ungebundener Zentren in Abhängigkeit vom Zentrenabstand für jedes Zentrenpaar angeben.

5. Beziehungen zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie

In den Jahren 1936 bis 1938 haben POLANYI und EVANS für homologe Reaktionen, bei denen sich nur ein Substituent ändert, die empirische Beziehung gefunden, daß die Aktivierungsenergie E solcher Prozesse eine lineare Funktion ihrer Reaktionsenthalpien ΔH sei^{8,9}.

$$E = a + b \cdot \Delta H. \quad (20)$$

Über die Zulässigkeit dieser Gleichung herrschen bis heute geteilte Meinungen. Für ihre Gültigkeit hat sich besonders die russische Schule um SEMENOV ausgesprochen¹⁰. Man kann nun an Stelle von Gl.(20) den sicher richtigen allgemeinen Potenzansatz machen und nachsehen, ob man bei dessen Anwendung auf Dreizentrenprozesse zu speziellen Ergebnissen kommt.

$$E = \sum_{j=0}^{j=n} a_j \cdot \Delta H^j. \quad (21)$$

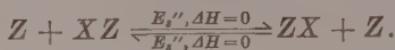
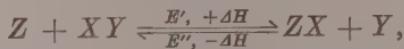
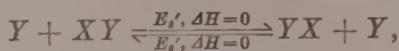
Betrachten wir nun das System chemischer Reaktionsgleichungen, das dadurch entsteht, daß wir der Hin- und Rückreaktion eines unsymmetrischen Dreizentrenprozesses $Z + XY = ZX + Y$ die beiden einzigen möglichen symmetrischen Austauschprozesse mit gleichem Innenzentrum $Y + XY$ und $Z + XZ$ zuordnen (konjugierte Prozesse). Für jeden unsymmetrischen Austauschprozeß ist charakteristisch, daß bei der Hin- und Rückreaktion das Innenzentrum konstant

⁸ M. G. EVANS and M. POLANYI, Nature [London] **137** (1936) 530.

⁹ M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 11.

¹⁰ N. N. SEMENOV, Angew. Chem. **69** (1957) 770.

bleibt, während Angreifer und Ligand (Substituent) die Rollen tauschen.



Zu diesem System konjugierter Dreizentrenprozesse ohne Medium gehören auf Grund von Gl.(21) die folgenden vier Aktivierungsenergien am absoluten Nullpunkt der Temperatur:

$$\text{a)} \quad E_s' = a_0',$$

$$\text{b)} \quad E_s'' = a_0'',$$

$$\text{c)} \quad E' = \sum_{j=0}^{j=n} a_j' \cdot \Delta H^j,$$

$$\text{d)} \quad E'' = \sum_{j=0}^{j=n} (-1)^j \cdot a_j'' \cdot \Delta H^j. \quad (22)$$

Unter ΔH ist hier der absolute Betrag der Reaktionsenthalpie zu verstehen. Aus dem Zusammenhang zwischen Reaktionsenthalpie und Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion ergibt sich dann mit Hilfe der Gl.(22) c) und d) die nachstehende Beziehung:

$$E' - E'' = \Delta H = \sum_{j=0}^{j=n} [a' - (-1)^j \cdot a'']_j \cdot \Delta H^j. \quad (23)$$

Diese Gleichung kann aber nur zu Recht bestehen, wenn gilt:

$$\text{a)} \quad a_j' = (-1)^j \cdot a_j'' \quad \text{für} \quad 0 \leq j \neq 1 \leq n,$$

$$\text{b)} \quad a_1' + a_1'' = 1. \quad (24)$$

Die Koeffizienten der Potenzfunktion sind also für die verschiedenen Prozesse innerhalb eines Systems konjugierter Substitutionen gleich. Im besonderen muß $a_0' = a_0''$ sein. Damit werden nach Gl.(22) a) und b) die Aktivierungsenergien konjugierter, symmetrischer Austauschprozesse, also aller symmetrischen Dreizentrenprozesse mit gleichem Innenzentrum, identisch.

$$E(Y_i X Y_i) = \text{const}. \quad (25)$$

Dieses grundlegende Ergebnis gestattet uns, wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, aus den bei symmetrischen Substitutionen mit gleichem Innenzentrum identischen Aktivierungsenergien am absoluten Nullpunkt E_0 und den nach dem klassisch-korpuskularen Modell berechneten, unterschiedlichen Aktivierungsenergien E_k die Entartungsenergie E_r des jeweiligen Übergangszustandes zu bestimmen.

Wenn nun allgemein die Koeffizienten des Polynomausdrucks für die Aktivierungsenergie bei Hin- und Rückreaktion unsymmetrischer Austauschprozesse gleich sind, dann muß dies auch für die Koeffizienten der ersten Potenz von ΔH gelten. Aus Gl.(24) b) wird:

$$a_1 = \frac{1}{2}. \quad (26)$$

An Stelle der POLANYISCHEN Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie homologer Prozesse, wie auch der Gl.(21), tritt damit der folgende Ausdruck, der für alle Dreizentrenprozesse mit jeweils gleichem Innenzentrum gilt:

$$E = E_s + \Delta H/2 + \sum_{j=2}^{j=n} a_j \cdot \Delta H^j. \quad (27)$$

Als Reaktionsenthalpie ΔH ist jetzt wieder der algebraische Wert einzusetzen. Da für die Aktivierungsenergie chemischer Elementarprozesse grundsätzlich $0 \leq E$ gilt, muß die Summe der höheren Potenzen von ΔH in Gl.(27) im wesentlichen eine positive Funktion sein. Als Grenzgesetz für hinreichend kleine Werte der Reaktionsenthalpie ergibt sich schließlich aus Gl.(27) der folgende Ausdruck:

$$E = E_s + \Delta H/2. \quad (28)$$

Für größere Werte der Reaktionsenthalpie wird jedoch dieses Grenzgesetz durch die beiden Grenzbeziehungen

$$E = 0 \quad \text{für} \quad E_s + \Delta H/2 \leq 0$$

und

$$E = \Delta H \quad \text{für} \quad E_s - \Delta H/2 \leq 0 \quad (29)$$

abgelöst, so daß Gl.(28) für den Fall $0 < E_s \pm \Delta H/2$ in Frage kommt. Diese Verhältnisse sind in Abb.3 an Hand des gemessenen Halogen-

atomangriffs am Wasserstoffmolekül samt den Rückprozessen dargestellt. Die zugehörigen Daten findet man in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt. Es sei hervorgehoben, daß das Grenzgesetz nach Gl.(28) so lange gilt, als die Reaktionsenthalpie aus den Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion nach Gl.(23) definiert ist, also ein Elementarprozeß vorliegt.

1941 haben POLANYI und Mitarbeiter eine andere Beziehung zwischen den Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion eines

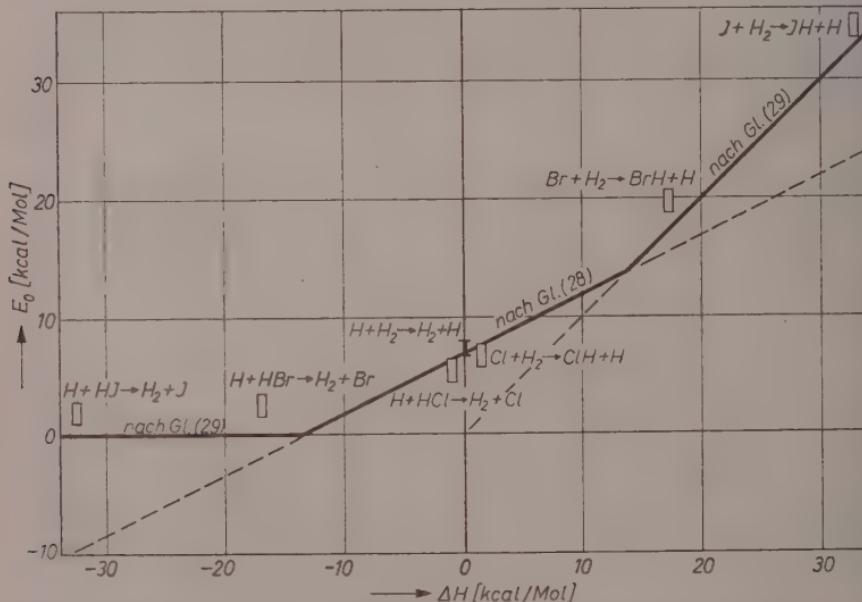


Abb. 3. Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie bei Dreizentrenprozessen am Beispiel des Halogen- und Wasserstoffatomtauschs

unsymmetrischen Dreizentrenprozesses und den beiden konjugierten symmetrischen Prozessen angegeben, der die Ungleichung $E'_s < E' < E'' = E' + \Delta H < E''_s$ zugrunde liegt⁶. Dabei bedeutet wieder einfach gestrichelt die Hin- und zweifach gestrichelt die Rückreaktion. Mit dem Index *s* sind die zugeordneten symmetrischen Prozesse bezeichnet. Für die Reaktionsenthalpie ist hier der absolute Betrag einzusetzen. Eine solche Ungleichung muß aber wegen der Gl.(25), (28) und (29) wie folgt lauten:

$$0 \leq E' = E'_s - \Delta H/2 < E''_s = E'' < E'' = E' + \Delta H. \quad (30)$$

*Gemessene Aktivierungsenergien des Halogenatomangriffs am Wasserstoffmolekül
samt Rückprozessen*

Atomsubstitution	Untersucher (Jahr)	mittl. Reak. temp. [°K]	Aktivierungsenergie [kcal/Mol]	
			gemess. E_a	abs. Nullp. E_0^{11}
$H + H_2$	GEIB (1931) ¹²	328	$6,7 \pm 0,3$	7,7
	FARKAS (1935) ¹³	973	$5,5 \pm 0,8$	8,4
$Cl + H_2$	RODEBUSH (1933) ¹⁴	285	$6,1 \pm 1$	6,9
	ASHMORE (1953) ¹⁵	649	5,5	7,4
$Br + H_2$	BODENSTEIN (1907) ¹⁶	556	17,7	19,4
	BRITTON (1955) ¹⁷	550	$18,8^{18}$	$21,0^{19}$
	LEVY (1958) ²⁰	1035	$17,3^{18}$	$21,4^{19}$
$J + H_2$	SULLIVAN (1959) ²¹	672	$33,4 \pm 0,4$	35,4
$H + HCl$	aus $Cl + H_2$ und $\Delta H = 1,1^{22}$			$6,1 \pm 1$
$H + HBr$	aus $Br + H_2$ und $\Delta H = 17,3^{22}$			$3,1 \pm 1$
$H + HJ$	aus $J + H_2$ und $\Delta H = 32,8^{22}$			$2,6 \pm 0,6$

6. Übergangswahrscheinlichkeit bei Austauschprozessen

Nach ZENER gilt für die Wahrscheinlichkeit W des Übergangs von einem lokalisierten Elektronenzustand eines Systems aus Atomen in einen anderen der folgende Ausdruck⁴:

$$W = 1 - e^{-4 \cdot \pi^2 \cdot E_r^2 / h \cdot v \cdot |K_e - K_{e'}|}. \quad (31)$$

In dieser Gleichung bedeutet E_r den konstanten Betrag der Resonanz- oder Entartungsenergie, um den die potentielle Energie des

¹¹ Nach Gl.(13).

¹² K. H. GEIB und P. HARTECK, Z. physik. Chem., Bodensteinband (1931) 849.

¹³ A. and L. FARKAS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **152** (1935) 124.

¹⁴ W. H. RODEBUSH and W. C. KLINGELHÖFER, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 130.

¹⁵ P. G. ASHMORE and J. CHANMUGAM, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 254.

¹⁶ M. BODENSTEIN und S. C. LIND, Z. physik. Chem. **57** (1907) 168.

¹⁷ O. BRITTON and N. DAVIDSON, J. chem. Physics **28** (1955) 2461.

¹⁸ Wahre Aktivierungsenergie bei Reaktionstemperatur $E(T)$ statt ARRHENIUSSCHE.

¹⁹ Nach Gl.(12).

²⁰ A. LEVY, J. physik. Chem. **62** (1958) 570.

²¹ J. H. SULLIVAN, J. chem. Physics **30** (1959) 1292.

²² Aus den Dissoziationsenergien D nach „LANDOLT-BÖRNSTEIN“, 6. Auflage.

Systems für solche Atomanordnungen s aufspaltet, bei denen die potentielle Energie $V(d_s)$ der beiden lokalisierten Zustände identisch ist. h ist das PLANCKSche Wirkungsquantum und v die Systemgeschwindigkeit beim Übergang. Im Falle unseres Modells mit linearer Anordnung der Zentren (ein Translationsfreiheitsgrad) können wir für die Systemgeschwindigkeit

$$v = (R \cdot T/m)^{1/2} \quad (32)$$

setzen, wobei m die reduzierte Masse des Systems bedeutet.

Die reduzierte Masse bezieht sich bei einem Dreizentrenprozeß auf die drei Massen m_i der reagierenden Zentren samt Liganden, da es diese drei Bruchstücke der Systemmasse sind, die in verschiedenen räumlichen Anordnungen beim Ablauf eines solchen Prozesses auftreten.

$$m = 1/(1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3). \quad (33)$$

Für besondere Größenverhältnisse der Teilmassen vereinfacht sich Gl. (33) zu den folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} m &= m_i/3 && \text{wenn} && m_1 = m_2 = m_3, \\ m &\approx m_1/2 && \text{wenn} && m_1 = m_2 \ll m_3, \\ m &\approx m_1 && \text{wenn} && m_1 \ll m_2, m_3. \end{aligned} \quad (34)$$

Die reduzierte Masse des reagierenden Systems richtet sich also nach der Masse des leichtesten Zentrums samt Liganden.

K bezeichnet in Gl. (31) die zwischenatomaren Kräfte bei solchen Atomkonfigurationen, für die die Entartungsenergie E_r definiert ist.

$$K = dV(d_s)/dd. \quad (35)$$

Die Indizes e und a bei den zwischenatomaren Kräften kennzeichnen die beiden lokalisierten Zustände des Systems. Da im allgemeinen Fall eines unsymmetrischen Dreizentrenprozesses zwei unterschiedliche Abstandskoordinaten $d(XY)$ und $d(YZ)$ auftreten, ergeben sich insgesamt vier zwischenatomare Kräfte, die im klassisch-korpuskularen Modell für die Konfiguration des aktivierten Komplexes, den Sattelpunkt, der hier allein interessiert, nach Gl. (6) miteinander verknüpft sind. Danach ist am Sattel die Differenz aus Bindungskraft B_x' und Abstoßungskraft A_x' der einen Koordinate der entsprechenden

Differenz auf der anderen Koordinate gleich. Unabhängig von den Koordinaten, wenn nur B_x' und A_x' für die gleiche Koordinate angegeben werden, kann man nun an Stelle von Gl.(31)

$$W = 1 - \exp [-4 \cdot \pi^2 \cdot E_r^2 / h \cdot (R \cdot T/m)^{1/2} \cdot |B_x' - A_x'|] \quad (36)$$

schreiben.

Die für den Übergangszustand von Dreizentrenprozessen abgewandelte Formel von ZENER wollen wir zur Bestimmung der Entartungsenergie E_r heranziehen, die die sich aus dem klassisch-korpuskularen Modell (Potentialkurvenmethode) ergebende Aktivierungsenergie E_k wesentlich zur wahren Aktivierungsenergie E_0 am absoluten Nullpunkt der Temperatur erniedrigt. Es ist zu erwarten, daß am absoluten Nullpunkt die Wahrscheinlichkeit des Übergangs in Gestalt eines Dreizentrenprozesses gegenüber dem Beharren auf dem Wege zu einem Zweizentrenprozeß einer Gewißheit nahe kommt. So kann man die Übergangswahrscheinlichkeit bei konstanter Reaktionstemperatur für alle Dreizentrenprozesse zu einem gewissen hohen Betrag als gleich ansehen. Das bedeutet, daß wir durch Umformen von Gl.(36)

$$E_r^2 \cdot m^{1/2} / |B_x' - A_x'| = \text{const.} = [h \cdot (R \cdot T)^{1/2} / 4 \cdot \pi^2] \cdot \ln 1/(1-W) \quad (37)$$

erhalten. Die rechte Seite dieser Gleichung zeigt auch, in welcher Weise die Übergangswahrscheinlichkeit W mit steigender Reaktionstemperatur abnimmt. Aus der linken Seite dagegen läßt sich die Entartungsenergie E_r des aktivierten Komplexes bis auf einen Proportionalitätsfaktor (Wahrscheinlichkeitsfaktor F) ermitteln.

$$E_r = F \cdot (|B_x' - A_x'| / m^{1/2})^{1/2}. \quad (38)$$

Die Gesetzmäßigkeiten, die bei konjugierten Dreizentrenprozessen auftreten, ermöglichen es uns, den Wahrscheinlichkeitsfaktor F zu berechnen. Nach Gl.(25) sind die Aktivierungsenergien $E_0(Y_iXY_i)$ aller symmetrischen Austauschprozesse mit gleichem Innenzentrum X identisch, während sich die Aktivierungsenergien $E_k(Y_iXY_i)$ nach dem klassisch-korpuskularen Modell in Abhängigkeit vom Zentrenpaar Y_iX unterscheiden. Darum müssen sich die zugehörigen Entartungsenergien $E_r(Y_iXY_i)$ mit dem Zentrenpaar Y_iX entsprechend ändern.

$$E_k(Y_iXY_i) - E_r(Y_iXY_i) = \text{const.} \quad (39)$$

Aus der Kombination der Gl.(38) und (39) bestimmt sich schließlich der Wahrscheinlichkeitsfaktor F zu folgendem Ausdruck:

$$F = \frac{1}{2} E_k(Y_i X Y_i) / \frac{1}{2} (B_x' - A_x' m^{1/2})_{Y_i X Y_i}^2. \quad (40)$$

Andererseits ergibt sich aus der rechten Seite der Gl.(37) bei bekanntem F für den Grad der Übergangswahrscheinlichkeit W in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T die folgende Beziehung:

$$W = 1 - e^{-4 \cdot \pi^2 \cdot T^2 / h \cdot (R \cdot T)^{1/2}}. \quad (41)$$

Mit der Ermittlung der Entartungsenergie des aktivierten Komplexes ist das Bild des klassisch-korpuskularen Modells zur Berechnung der Aktivierungsenergie von Austauschprozessen abgerundet. Eine weitere Abhandlung wird sich mit der eigentlichen Methode der Berechnung befassen. Im besonderen wird die allgemein bei klassisch-korpuskularen Modellen auftretende Schwierigkeit der Festlegung der Zentrenabstände behandelt und auf die Art des Wechselwirkungspotentials ungebundener Zentren im Schema der reagierenden Zentren eingegangen.

Herrn Professor Dr. G.-M. SCHWAB und Herrn Privatdozenten Dr. H. NOLLER, München, möchte ich für anregende Diskussionen und die kritische Durchsicht des Manuskripts aufrichtig danken. Frau Professor Dr. E. CREMER, Innsbruck, bin ich für wichtige Hinweise und die Besprechung einzelner Teilprobleme besonders dankbar. Meinem Freund Dr. phil. A. ANZENBERGER, Wien, danke ich für das Korrekturlesen.

Dispersion of Optical Activity in Amino Acids and Proteins

By

V. SASISEKHARAN

Department of Physics, University of Madras

With 7 figures

(Received December 23, 1960)

Summary

It is shown that the dispersion data of a number of amino acids, peptides, polypeptides and proteins can be fitted by the "squared" type formula due to CHANDRASEKHAR. Part I deals with the rotatory dispersion of amino acids and dipeptides. The rotatory dispersion of polypeptides and proteins is dealt with in Part II. When there is simple dispersion, a single term of the squared formula is found to fit the observed data. For anomalous dispersion more than one term is found necessary to fit the data. The observed rotation on the lower wavelength side of the absorption band of phenyl-alanine clearly shows that an equation with "squared" terms only is valid.

1. Introduction

Recently, a number of investigations have been reported on the rotatory dispersion of amino acids, peptides, polypeptides and proteins in the visible and near ultraviolet regions¹⁻⁸. The purpose of this

¹ E. BRAND, E. WASHBURN, B. ERLANGER, E. ELLENBOGEN, J. DANIEL and F. LIPPMANN, *J. Amer. chem. Soc.* **76** (1954) 5037.

² J. A. SHELLMAN and C. G. SHELLMAN, *Arch. Biochem. Biophys.* **65** (1956) 58.

³ C. COHEN, *J. Biophys. Biochem. Cytol.* **1** (1955) 203.

⁴ P. DOTY and J. T. YANG, *J. Amer. chem. Soc.* **78** (1956) 498.

⁵ J. T. YANG and P. DOTY, *J. Amer. chem. Soc.* **79** (1957) 761.

⁶ P. DOTY, A. WADA, J. T. YANG and E. R. BLOUT, *J. Polymer Sci.* **23** (1957) 851.

⁷ E. R. BLOUT and G. D. FASMAN, *Recent Advances in Gelatine and Glue Research*, Pergamon Press (1957) 123.

⁸ P. DOTY and R. D. LUNDBERG, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* **43** (1957) 213.

paper is to show that in all these cases, the dispersion data can be fitted with an empirical formula of the 'squared' type containing terms of the type $K\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2$ (where K and λ_0 are respectively rotation and dispersion constants) due to CHANDRASEKHAR⁹.

Part I deals with the reexamination of the dispersion data of a number of L-amino acids and a few dipeptides, both of the type LL and LD. In all cases, except tyrosine and phenyl-alanine, a single term formula of the 'squared' type with the dispersion frequency near about 1900 Å is sufficient to explain the whole of the data. These two amino-acids exhibit anomalous dispersions, each displaying a maximum and also a change of sign with decrease of wavelength. For these, a formula containing more than one term of the 'squared' type is required. As will be shown below, data for phenyl-alanine available for wavelengths shorter than one of its weak absorption bands, clearly show that only the 'squared' type formula is valid, as the contribution of this band is of the same sign on both sides of it.

In Part II, the dispersion data of a number of polypeptides and proteins are studied. Apart from showing that these can also be fitted by 'squared' type terms, it is found that the terms themselves can be given physical interpretation. The contribution from the helical structure as such can be separated from the effect of the usual peptide side groups, as in amino-acids, the latter corresponding to a frequency of about 1900 Å. The frequency of the helical contribution is found to be very large ($\lambda_0 < 500\text{Å}$) for the α -helix while it is fairly large ($\lambda_0 \simeq 1000\text{Å}$) for the collagenhelix. In the case of non-helical structures, the dispersion is simple and obeys a one-term 'squared' formula with the dispersion frequency close to the absorption of the peptide group.

2. The Dispersion Formula of CHANDRASEKHAR

It is the usual practice to represent the observed rotation of any compound by means of the dispersion formula of DRUDE's type viz

$$\alpha = K/(\lambda^2 - \lambda_r^2). \quad (1)$$

It was pointed out by CHANDRASEKHAR⁹ that in the case of quartz, most of these formulae which generally involved a large number of

⁹ S. CHANDRASEKHAR, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **35** (1952) 103.

terms, failed in the remote ultraviolet region. Moreover, some of them violated KUHN's summation rule¹⁰ which states that the sum of the terms determining the contributions of the different absorption frequencies to the rotary power should vanish. (i.e.)

$$\text{if } \alpha = \sum_r \frac{K_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} \quad \text{then} \quad \sum_r \frac{K_r}{\lambda_r^2} = 0. \quad (2)$$

In some cases, when this criterion was applied, it was found that it was not even approximately satisfied. It was shown by CHANDRASEKHAR⁹ that the entire data for quartz right from the visible to the extreme ultraviolet regions could be accurately represented by the formula

$$\alpha = K \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 \quad (\alpha \text{ is the specific rotation}) \quad (3)$$

the value of λ_0 being close to the frequency of absorption of quartz in the ultraviolet region. The 'squared' type of formula had also been successfully applied by CHANDRASEKHAR¹¹ to the dispersion data of sodium chlorate and cinnabar. In the case of sodium chlorate two such 'squared' terms were found necessary to represent the experimental data. CHANDRASEKHAR¹² had also shown that each term of the 'squared' formula obeys separately KUHN's summation rule and as such each term can be given arbitrary strength.

Also, on the basis of the theory of coupled oscillators, it was possible for CHANDRASEKHAR¹³ to show that in quartz the optical activity is due to the weak coupling of SiO_2 molecules and that the theory leads to the same 'squared' type of formula already employed.

CHANDRASEKHAR's formula has been successfully applied to the dispersion data of amino acids, peptides, polypeptides and proteins and the results are reported in this paper. As with quartz, here also for simple dispersion, the data could be fitted with a single term of the 'squared' type unlike a three constant equation of the DRUDE type (two terms of opposite signs) employed by other authors. Although in the visible range the two formulae have nearly the same rate of variation of rotation with wavelength the rate of change near the

¹⁰ W. E. KUHN, Z. physik. Chem., Abt. B **4** (1929) 14.

¹¹ S. CHANDRASEKHAR, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **37** (1953) 458, 697.

¹² S. CHANDRASEKHAR, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **36** (1952) 118.

¹³ S. CHANDRASEKHAR, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **37** (1953) 468.

absorption band in the ultraviolet region is much larger for the 'squared' formula. Hence the agreement is found to be better in the ultraviolet region with this formula than with DRUDE's formula. So also, the frequency ν_0 (or wavelength λ_0) obtained from the dispersion data using the 'squared' formula agrees much better with the observed absorption maximum than the one given by DRUDE's formula. The application of the 'squared' formula is discussed in the following sections.

PART I

3. Rotatory Dispersion of Amino Acids and Dipeptides

a) Amino acids and dipeptides showing normal dispersion

The dispersion data of the following amino-acids and dipeptides have been examined: L-alanine, L-arginine, L-glutamic acid, L-lysine, L-ornithine, L-tyrosine and L-phenyl alanine; LL-di-alanine, LD-di-alanine, LL-di-glutamic acid and LD-di-glutamic acid. Except arginine, the data for the other amino acids mentioned are taken from BRAND et al.¹ The reported specific rotations are the average of two determinations and the rotations have been measured in *HCl* at 25°C. In the case of arginine the data are taken from SHELLMAN and SHELLMAN². The reported specific rotations (measured in *HCl* at 20°C.) have been obtained fairly accurately after applying corrections for absorption by the solvent (*HCl*) in the ultraviolet region. In the former case the rotations have been measured for the range from 7500 Å to 2700 Å, and in the latter case data are available for the range from 5890 Å to 2483 Å.

The two constants K and λ_0 in the formula for the specific rotation

$$\alpha = K \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2) \quad (3)$$

can be obtained either algebraically or graphically. The graphical approach has been adopted here to obtain these constants from a 'dispersion plot'. The values of the two constants can then be refined by successive approximations.

It will be noticed from the above formula (3) that a plot of $(\lambda^2 / \alpha) vs (\lambda^2)$ should lead to a straight line for a single term equation. This plot may be called the 'squared plot' and the deviation of the

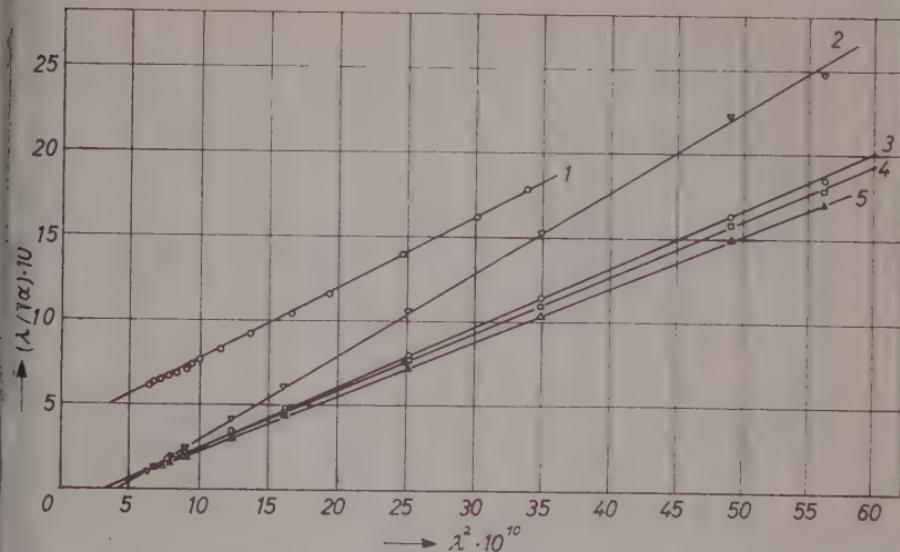


Fig. 1. "Squared" plots for amino acids. 1 L-arginine (origin shifted to (0.5) to show clearly the deviation of the plots from the line); 2 L-alanine; 3 L-lysine; 4 L-ornithine; 5 L-glutamic acid

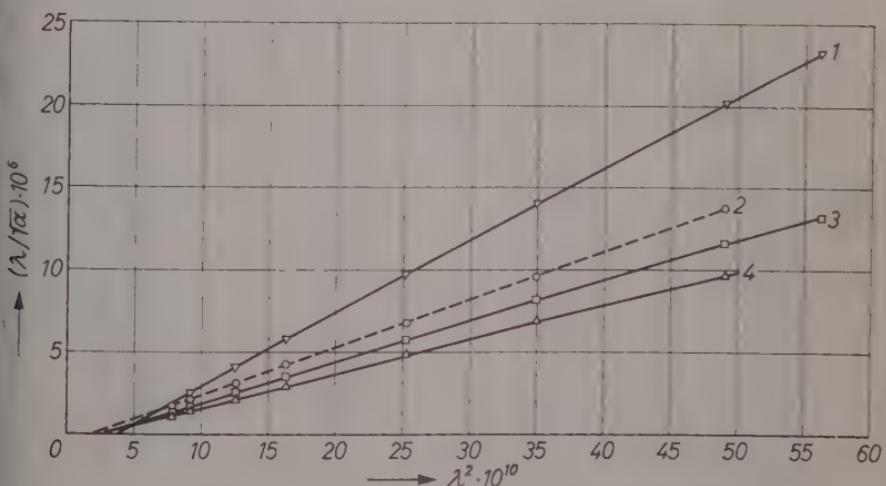


Fig. 2. "Squared" plots for di-peptides. 1 LL-glutamic acid; 2 LL-alanine (dashed line indicates that the rotation is negative through out); 3 LD-glutamic acid; 4 LD-alanine

plot from a straight line can be taken as a measure of the deviation of the rotatory dispersion from being 'simple', i.e., given by a single term equation. The intercept of the straight line on the λ^2 axis should give λ_0 and the slope of the line is $1/\sqrt{K}$ from which K can be obtained. Thus both λ_0 and K can be obtained from this plot.

The squared plots for the amino-acids and dipeptides exhibiting simple dispersion are shown in Figs. 1 and 2. It will be noticed from the figures that all the plots are perfectly linear throughout the range

Table 1. Values of the constants λ_0 and K for amino acids and dipeptides showing simple dispersion

L-amino acid	λ_0 (Å)	K (Å)	dipeptide	λ_0 (Å)	K (Å)
arginine	1940	5.08	LL-alanine	1300	11.40
alanine	2000	3.97	LD-alanine	1700	21.10
glutamic acid	1770	9.06	LL-glutamic acid	1940	4.80
ornithine	1840	7.44	LD-glutamic acid	1580	15.38
lysine	1850	7.11			

Table 2a

Comparison of the calculated and observed rotations for the amino acid, arginine

λ (Å)	observed [α] ²⁰	calculated [α]	
		Dr	Ch
5780	19.06	20.60	19.29
5461	22.40	23.58	22.28
4930	29.68	30.47	29.22
4358	43.29	42.43	42.13
4050	54.40	52.46	52.38
3650	76.00	73.00	74.11
3340	104.90	100.52	103.46
3130	130.26	131.88	136.33
3025	159.00	155.00	159.80
2967	187.74	171.13	175.80
2815	230.30	231.85	232.30
2752	254.70	270.00	264.30
2650	314.00	363.92	335.00
2536	432.30	580.80	457.00
2483	526.70	787.67	539.10

Dr = DRUDES formula with one term. — Ch = CHANDRASEKHARS formula with one term.

Table 2b. Comparison of the calculated and observed rotations for the dipeptide, LL-glutamic acid

λ (Å)	observed [α]	calculated [α]	
		Dr	Ch
7500	10.00	9.50	9.80
7000	11.60	11.50	11.50
5890	17.40	17.40	17.40
5000	26.40	26.40	26.60
4000	50.50	50.50	51.20
3500	81.00	80.00	81.50
3000	156.00	156.00	157.00
2800	227.00	230.00	227.00

Dr = DRUDES formula with two terms (BRAND et al.¹). — Ch = CHANDRA-SEKHARS formula with one term.

except the one for arginine. The plot for arginine is also linear down to 3100 Å and shows only a small deviation between 2700 Å and 3000 Å. The significance of this deviation is discussed below in the next section.

The values of the constants λ_0 and K obtained are given in Table 1. The agreement may be seen better from the numerical data for two typical cases, given in Tables 2 a and b. It will be seen that the values of λ_0 are close to each other except in the case of two dipeptides, LL-alanine and LD-glutamic acid which give low values for λ_0 . The significance of this is not clear. The close values of λ_0 are also in agreement with the observation that the ultraviolet spectrum of amino-acids and dipeptides are closely similar. All these compounds strongly absorb light in the ultraviolet region from 2200 Å downwards, the maximum absorption being in the region from 1800 Å to 1900 Å¹⁴. In this region, the maximum absorption due to the peptide group itself is reported to be at 1850 Å.

b) Anomalous dispersion: Tyrosine and phenyl-alanine

The rotatory dispersion of tyrosine and phenyl-alanine is anomalous, the rotation displaying a maximum and a change of sign. The dispersion data have been taken from SHELLMAN and SHELLMAN².

¹⁴ H. LEY und B. ARENDTS, Z. physik. Chem., Abt. B **17** (1932) 177.

The reported measurements have been made in *HCl* at 20°C. and they range from 5890 to 2900 Å.

At first it was found for tyrosine that an equation of the squared type with two terms of opposite signs (with λ_0 values nearly 2600 and 500 Å) could represent the experimental data fairly well. On the other hand the ultraviolet absorption spectrum of tyrosine in *HCl* shows maxima at 2745, 2230 and 1940 Å, having respectively the molar extinction coefficients (ϵ_{mol}) of $1.34 \cdot 10^3$, $8.20 \cdot 10^3$ and $35.0 \cdot 10^3$ and a minimum at 2450 with $\epsilon_{\text{mol}} = 0.17 \cdot 10^3$. An attempt was then made to obtain a three-term formula using these observed frequencies, and this was quite successful. The data could be represented by the following equation with three terms, viz.,

$$\alpha = \frac{0.010 \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 7.56)^2} + \frac{12.28 \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 4.95)^2} - \frac{16.45 \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 3.76)^2}. \quad (4)*$$

No further attempt was made to refine the above values of λ_0 and K . The values of λ_0 of the above equation are respectively 2750, 2225 and 1940 Å. It is interesting to note that the strengths of the various terms are also in the same proportion as the strength of absorption of these bands. It is also interesting to note that one of the bands observed in tyrosine (ca. 1900 Å) should possess a negative strength opposite in sign to the positive strength of this common band observed in the various amino-acids listed in the previous subsection. The significance of this is not clear.

It may be worthwhile, now, to compare the above formula with the formula given by SHELLMAN and SHELLMAN² viz.,

$$\alpha = \frac{4.12 \cdot 10^2}{\lambda^2 - (2.72)^2} - \frac{8.68 \cdot 10^2}{\lambda^2 - (1.41)^2}. \quad (5)$$

Here, the strength of the negative term is about eight times greater than the strength of the positive term and thus it does not conform to KUHN's summation rule.

As in the case of tyrosine, the data for phenyl-alanine can also be approximately represented by an equation containing two 'squared' terms with values of nearly 2500 and 900 Å. Phenyl-alanine in the ultraviolet region shows about seven absorption maxima in the

* In this paper, K is expressed in Angstrom units and for both λ and λ_0 the unit is 1000 Å, unless otherwise specified.

region 2670 to 2410 Å. The strengths of these bands are also small and nearly equal so that it seems to be difficult to replace them by a single or two equivalent frequencies. No further attempt has been made to represent the data by an equation of the squared type containing a small number of terms.

It is worthwhile to note, however, that the observations made by SHELLMAN and SHELLMAN² at the absorption minimum at 2300 to 2400 Å showed that the rotation is high and having the same sign as on the other side of the absorption band ($\lambda_0 > 2700$ Å). This is in disagreement with the formula given by them, which is of the DRUDE type. But according to the squared formula this is what is to be expected, since there should be no change of sign of the rotation on crossing the absorption band. (See Fig. 3.)

The deviation found from the linear plot near about 3000 Å with arginine also agrees with this idea. As the wavelength decreases below 3100 Å, $\lambda/\sqrt{\alpha}$ drops below the line and then *joins* it. From the form of a 'squared' term this is what would be expected on passing through

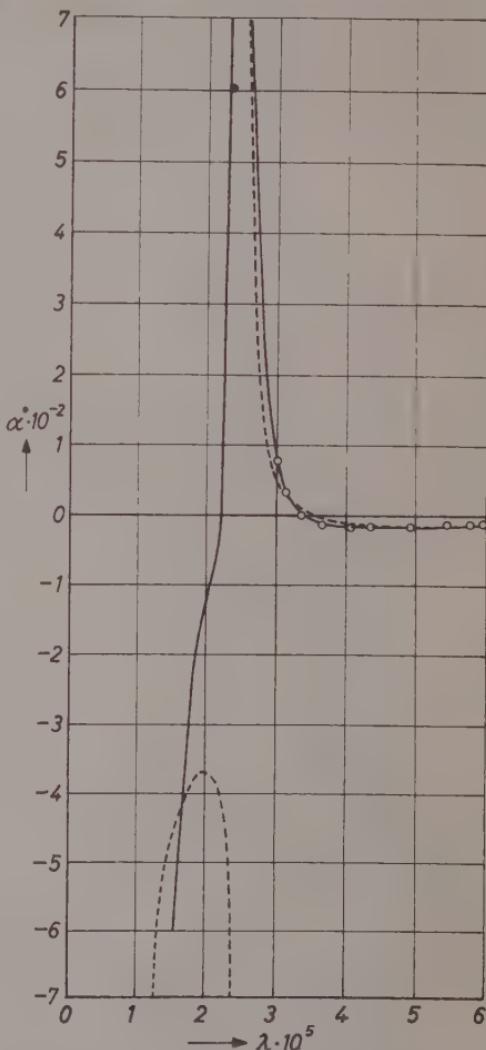


Fig. 3. $[\alpha]$ as a function of wavelength λ for phenylalanine. — Observed data taken from SHELLMAN and SHELLMAN². — Calculated, employing CHANDRASEKHAR's formula; --- Calculated, employing DRUDE's formula (SHELLMAN and SHELLMAN²); •— Observed rotation near the absorption band

an optically active band. For a DRUDE type term, the experimental points should lie below the line on one side and above on the other. The absence of this type of variation indicates that CHANDRASEKHAR'S 'squared' formula is the one to be used. Probably the effect is due to a contribution by the chromophore, guanidinium group of arginine. No attempt has been made to fit the deviation by another term.

PART II

5. Rotatory Dispersion of Polypeptides and Proteins

The rotatory dispersion of synthetic polypeptides had been studied by DOTY and YANG⁴, YANG and DOTY⁵, DOTY et al.⁶ and MOFFITT and YANG¹⁵. These workers have made the very interesting observation that the helical forms of poly- γ -benzyl-L-glutamate and poly-L-glutamic acid show anomalous dispersion, whereas the random coil forms show simple dispersion. Although the numerical values of the optical rotations change considerably in going from one solvent to another, the dispersion remains simple in all those solvents which yield random coils and it remains complex in all solvents which produce helices. This helix-coil transition of the polypeptides in solution has also been established from studies on light scattering and intrinsic viscosity^{16,17}.

Recently by an ingenious method, DOTY and LUNDBERG⁸ were able to obtain the contribution by the alpha helical structure as such to the rotation of poly- γ -benzyl-L-glutamate in dioxane. We shall now see how the dispersion data of the above forms can be interpreted with the 'squared' formula.

a) Dispersion of poly- γ -benzyl-L-glutamate and poly-L-glutamic acid

The data for these compounds have been taken from the papers by DOTY and LUNDBERG⁸, YANG and Doty⁵, DOTY et al.⁶ Measurements are available for the range from 7500 Å to 3500 Å.

¹⁵ W. MOFFITT and J. T. YANG, Proc. nat. Acad. Sci. USA **42** (1956) 596.

¹⁶ P. DOTY, A. M. HOLTZER, J. H. BRADBURY and E. R. BLOUT, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 4493.

¹⁷ P. DOTY, J. H. BRADBURY and A. M. HOLTZER, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 947.

Poly- γ -benzyl-L-glutamate in dichloracetic acid and hydrazine exists in the random coiled state showing simple dispersion. The dispersion data in each case can be represented well by the squared type formula as given below. The squared plots

$$\text{Hydrazine: } \alpha = -\frac{9.63 \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 2.25)^2}; (\lambda_0 = 1500 \text{\AA}) \quad (6)$$

$$\text{Dichloracetic acid: } \alpha = -\frac{5.70 \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - (1.96)^2}; (\lambda_0 = 1400 \text{\AA}) \quad (7)$$

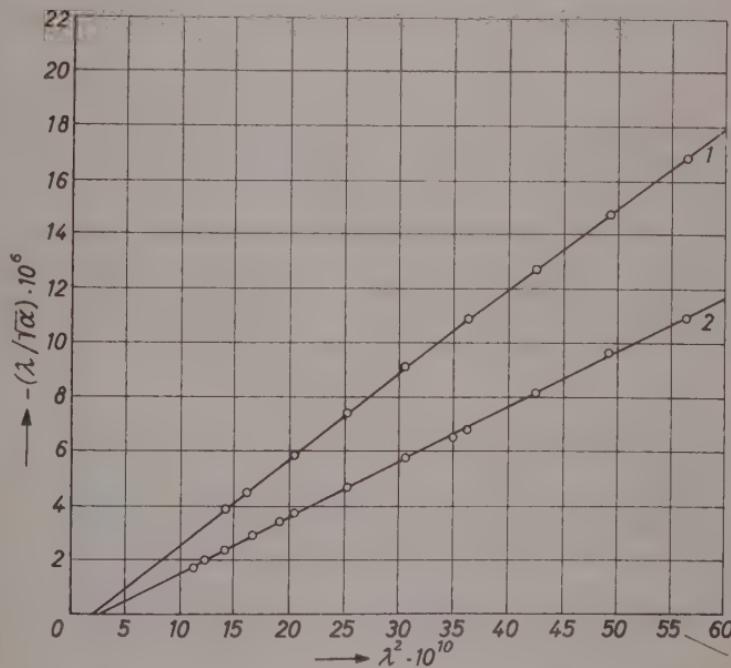


Fig. 4. "Squared" plots for poly- γ -benzyl-L-glutamate and poly-L-glutamic acid, both in the random coiled state. 1 Poly- γ -benzyl-L-glutamate in hydrazine; 2 Poly-L-glutamic acid at pH 6.56

for these two solvents are also shown in Fig. 4. The difference in the two may be attributed to solvation effects.

The contribution of the α helical structure alone to the rotation (taken from FITTS and KIRKWOOD¹⁹) is found to be positive and varies approximately inversely as the square of the wavelength, as in

BIOT's law. The 'squared' plot using these data is also shown in Fig. 5. It will be noticed that the line passes nearly through the origin thereby indicating that $\lambda_0 < 500 \text{ \AA}$. However, the experimental points show a slight deviation from a straight line at the lower wavelength side. This may probably indicate that another term of the 'squared' type is necessary to represent the data. But the accuracy of the experimental data does not warrant such a procedure. Thus the frequency

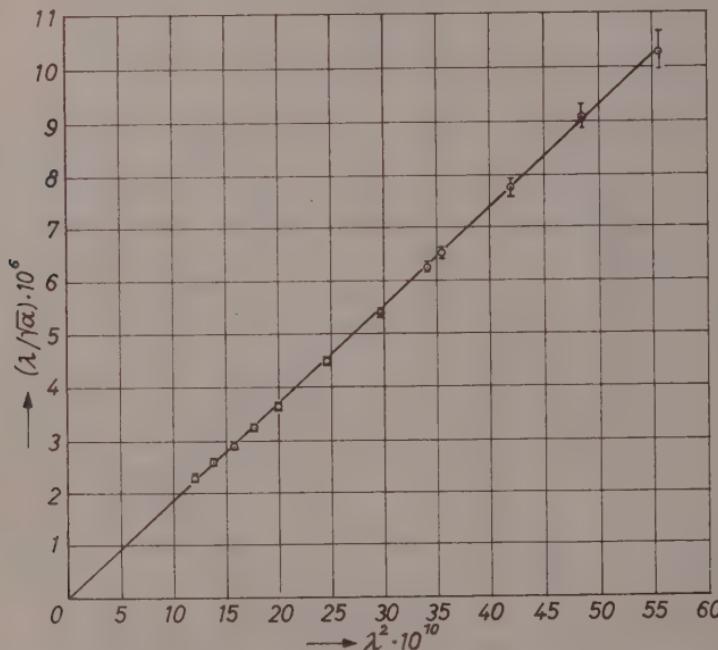


Fig. 5. "Squared" plot for α -helix; Φ -Indicates the range allowed for specific rotation (data taken from FITTS and KIRKWOOD¹⁹)

of the helix can be effectively taken to be very large ($\lambda_0 < 500 \text{ \AA}$). Its contribution may really be given as the sum of two terms of nearly the same, but slightly different frequencies (both in the region of the peptide maximum near 1900 \AA) and having strengths of opposite signs. For our purpose, we shall be satisfied with a single term formula.

¹⁸ W. MOFFITT, Proc. nat. Acad. Sci. USA **42** (1956) 736.

¹⁹ D. D. FITTS and J. G. KIRKWOOD, Proc. nat. Acad. Sci. USA **43** (1957) 1046.

It may be worthwhile to compare this with the formula of DOTY and LUNDBERG, viz.,

$$[m']_H = \frac{a_0 \lambda_0^2}{(\lambda_0 - \lambda^2)} + \frac{b_0 \lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \quad (8)$$

after MOFFITT¹⁸, where $[m']_H$ is the effective residue rotation (independent of refractive index of the solution) and the constants a_0 , b_0 and λ_0 are respectively 680, -500 and 2120 Å. The effective residue rotation is related to the specific rotation in the following manner:

$$[m']_H = \frac{3}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_0}{100}$$

where M_0 is the molecular weight of monomer unit and n is the refractive index of the solvent. This formula (8) has been arrived at by fitting the data down to 3500 Å. However, according to this formula the rotation should reach a maximum positive value at about 3500 Å and should then come down, even changing sign at some lower wavelength. This means that the dispersion of the helical structure itself is complex. On the other hand, according to our approximate formula which leads to

$$[m']_H = 30.86 \cdot 10^2 / \lambda^2, \quad (9)$$

the rotation should go on increasing in the positive direction. (If two frequencies are used, this need not necessarily be the case.) The dispersion formula obtained from theoretical calculations by FIRTS and KIRKWOOD¹⁹, also leads to an increase in rotation with decreasing wavelength. Unfortunately, no experimental data have been reported beyond 3500 Å.

Thus the dispersion data for the helical form of poly- γ -benzyl-L-glutamate in dioxane can be fitted with an equation of the following type.

$$[m']_H = \frac{-21.27 \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 3.06)^2} + \frac{30.86}{\lambda^2} \cdot 10^2 \quad (\lambda_0 = 1750 \text{ Å}). \quad (10)$$

It will be noticed that the complex dispersion in the helical form is due to the fact that the contribution by the side chains (first term of the above equation) is negative and opposite to that of the contribution by the alpha helical structure.

Poly-L-glutamic acid exists both in the random coiled state and helical form in the same solvent at different *pHs*. Below a value of *pH* = 4.7 (in dioxane) it exists in the helical state and above *pH* = 6.56 it exists in the random coiled state (DOTY et al.⁶). The dispersion data in the random coiled state can be represented (Fig. 4) by an equation of the 'squared' type, viz.,

$$\alpha = \frac{22.85 \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 2.72)^2} \quad (\lambda_0 = 1650\text{\AA}). \quad (11)$$

In the helical configuration, if the contribution due to the helical structure is subtracted, the observed data can be fitted with an

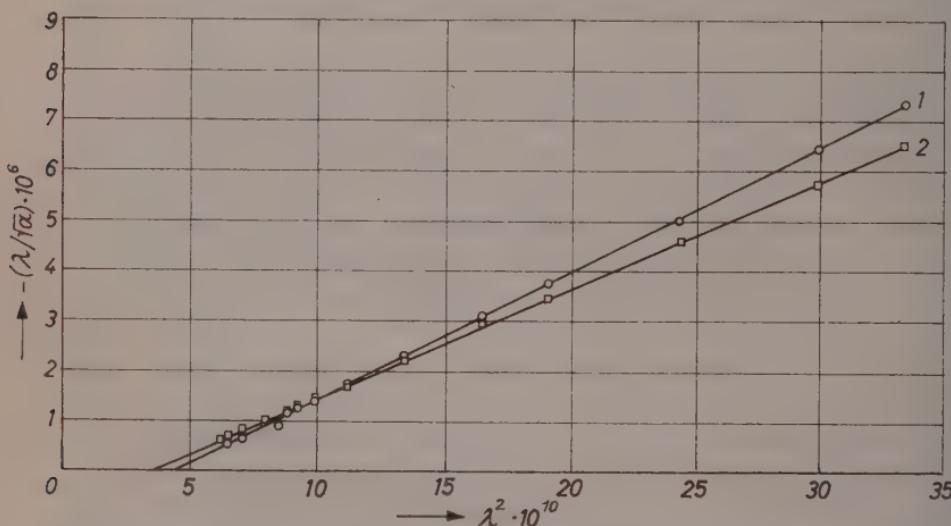


Fig. 6. "Squared" plots for bovine serum albumin and ribonuclease. 1 Bovine serum albumin; 2 Ribonuclease

equation of the squared type with $\lambda_0 \approx 1900\text{\AA}$. As the data could only be obtained from a graph (DOTY et al.⁶), no detailed calculations were made.

b) Dispersion of Ribonuclease and Bovine Serum Albumin

The dispersion data for these proteins were obtained from SHELLMAN and SHELLMAN². The reported rotations have been measured near the isoelectric point in unbuffered *KCl* solution. The measurements range

from 5780 Å to 2483 Å. In both cases the dispersion is found to be simple and to obey a single term squared formula

$$\text{Ribonuclease: } \alpha = \frac{20.03 \cdot \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 3.81)^2} \quad (\lambda_0 = 1900 \text{ Å}) \quad (12)$$

$$\text{Bovine serum albumin: } \alpha = \frac{15.08 \cdot \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 4.41)^2} \quad (\lambda_0 = 2100 \text{ Å}). \quad (13)$$

In the case of ribonuclease the squared plot shown in Fig. 6 is practically a straight line. On the other hand, the plot for bovine serum albumin is linear down to 3000 Å and shows a small deviation below this. This deviation is reported to have been confirmed by repeated experiments (SHELLMAN and SHELLMAN²). As the wavelength is decreased below 3500, $\lambda/\sqrt{\alpha}$ drops below the line (cf. arginine in Fig. 1) and then joins the line. This is again what would be expected from the "squared" term formula on passing through an absorption band. The effect is however too small to be analysed quantitatively and no attempt has been made to do this.

c) Dispersion of Poly-L-Proline II and Collagen

Poly-L-proline II in the helical form, and collagen both in the helical and denatured (random coil) form show only simple dispersion (BLOUT and FASMAN⁷, COHEN⁸). The dispersion data for the above compounds have been taken from these references.

In the helical form of poly-L-proline II, the data can be represented by the following squared type formula

$$\alpha = \frac{-192.06 \cdot 10^2 \cdot \lambda^2}{(\lambda^2 - 2.25)^2} \quad (\lambda_0 = 1500 \text{ Å}). \quad (14)$$

The "squared" plot is shown in Fig. 7. If it is assumed that the contribution due to the side chain is of the same sign as that of the helical structure, then in the region far away from the absorption band, the two contributions can be effectively replaced by a single term, with an effective dispersion frequency at 1500 Å. This may explain why the dispersion is simple even in the helical state. Actually, the specific rotation of proline is negative, and the contribution of the collagen helix is also negative, as shown below, so that this assumption is true.

Collagen at 2°C and 11°C is in the helical state whereas at 41°C it is in a coiled state (COHEN³). The dispersion data for the helical structure at 2°C and 11°C can be fitted again with a single term of the "squared" type

$$\text{Collagen } (2^\circ\text{C}) \alpha = \frac{-95.12 \cdot \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 2.25)^2} \quad (\lambda_0 = 1500 \text{ \AA}) \quad (15)$$

$$\text{Collagen } (11^\circ\text{C}) \alpha = \frac{104.04 \cdot \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 2.25)^2} \quad (\lambda_0 = 1500 \text{ \AA}). \quad (16)$$

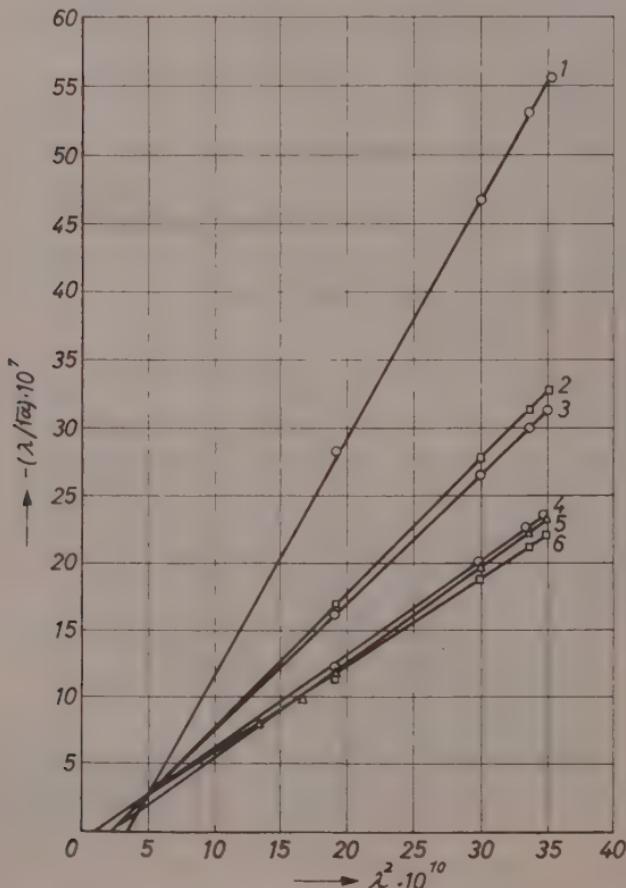


Fig. 7. "Squared" plots for collagen and poly-L-proline II. 1 Collagen at 41°C (denatured state); 2 Collagen at 2°C (helical state); 3 Collagen at 11°C (helical state); 4 Collagen helical structure alone (Sp. rotation at 11°C minus Sp. rotation at 41°C); 5 Collagen helical structure alone (Sp. rotation at 2°C minus, Sp. rotation at 41°C)

However, in the random coiled state at 41°C it is represented by the equation

$$\alpha = \frac{-30.66 \cdot \lambda^2 \cdot 10^2}{(\lambda^2 - 3.50)^2} \quad (\lambda_0 = 1870 \text{ \AA}). \quad (17)$$

The squared plots for all these temperatures are shown in Fig. 7.

The contribution due to the helical structure alone which is obtained by subtracting the rotations at 41°C from either 2°C or 11°C is found to be negative (of the same sign as the contribution due to the side chain) with $\lambda_0 \approx 1000 \text{ \AA}$. Thus, it is observed that the contribution due to the helical structure in the case of collagen (and probably also of poly-L-proline) is negative ($\lambda_0 \approx 1000 \text{ \AA}$) and is opposite to the contribution due to the α helical structure found in poly- γ -benzyl-L-glutamate ($\lambda_0 \approx 500 \text{ \AA}$). Here again, the dispersion frequency at 1000 \AA may not be real, but may be the effective value arising from two bands with opposite strengths, both within the peptide absorption maximum near 1900 \AA , but the available data are not sufficient to test such a hypothesis.

5. Discussion

The results reported above may be summarized as follows. In all the above mentioned amino acids and dipeptides, except tyrosine and phenylalanine the dispersion is found to be simple while the rotatory dispersion of these two is anomalous, the rotation in each case displaying a maximum and also a change of sign. A single term formula of the squared type is sufficient to fit the normal dispersion and in the case of anomalous dispersion, the experimental data could be fitted by an equation containing more than one term of the squared type. The frequencies are also found to agree closely with the observed absorption maxima.

In the case of phenylalanine the reported rotation on the lower wavelength side of the absorption band does not change sign, thereby unambiguously indicating that only an equation with squared terms and not one of the DRUDE type should be used, since in the latter case, the rotation should change sign on crossing an absorption band.

The dispersion of optical activity in polypeptides and proteins is also found to be fitted by a single term formula of the squared type when there is normal dispersion. In the case of anomalous dispersion the experimental data could be nicely fitted with an equation containing two terms. The contribution to the rotation by the α helical

structure alone is found to be positive and opposite to the contribution by the side chains and this may well explain why the dispersion is complex for the helical conformation of polypeptides.

Poly-L-proline II in the helical configuration shows only simple dispersion. So also, collagen in both native (helical) and denatured (disordered) states, shows only simple dispersion. The contribution of the helical structure to the rotation, in the case of collagen, is found to be negative and having the same sign as the contribution by the side chains. Thus, when observations are made far away from the absorption region, the two contributing terms of same sign can be effectively replaced by a single term as given in equations 15 and 16. Again this also may explain why the dispersion is simple even in the helical state for collagen and probably for poly-L-proline also.

Acknowledgement

The author is indebted to Prof. G. N. RAMACHANDRAN for the keen interest he took in this study.

Some Lower *n*-Alkanoate Complexes of Bivalent Metals in Aqueous Solutions. Copper Mono-Acetato and Zinc Mono-Acetato Complexes

By

A. K. RAI and R. C. MEHROTRA

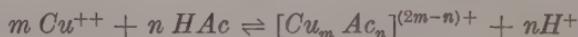
Chemical Laboratories, University of Gorakhpur,
Gorakhpur, India

With 6 figures

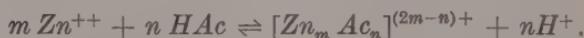
(Received January 24, 1961)

Bivalent copper and zinc ions have been shown, by JOB's method of continued variation employing *pH* measurements, to form the monoacetate complexes $(CuAc)^+$ and $(ZnAc)^+$. The dissociation constants of these complexes have been measured in solutions of different ionic strengths. The dissociation constants have been found to vary linearly with $\sqrt{\mu}$ and from these plots, the thermodynamical values at $\mu = 0$ have been extrapolated as $25.12 \cdot 10^{-3}$ for $(CuAc)^+$ and $44.67 \cdot 10^{-3}$ for $(ZnAc)^+$ respectively.

The observation, that considerable fall in *pH* occurs on mixing copper or zinc chloride with acetic acid solution, indicates liberation of hydrogen ions through equilibria of the following types:



and



The composition of the complexes formed in the above systems have been investigated by JOB's method of continued variation^{1,2}, using hydrogen ion concentration as the property measured. The initial concentrations (*C*) of the parent copper (or zinc) chloride and acetic

¹ P. JOB, Comp. Rend. 180 (1925) 928.

² P. JOB, Ann. Chimie 9 (1928) 113.

acid solutions are kept the same. Various mixtures are prepared by taking ' x ' volumes of the acid and ' $(1 - x)$ ' volumes of the metal chloride solution and the same volumes (x) of the acid and $(1 - x)$ of the metal chloride are diluted separately to the same volume (1) as the resultant mixture. The increase ' Y ' in H^+ ion concentration of the mixed solution over the sum of H^+ ion concentrations in the

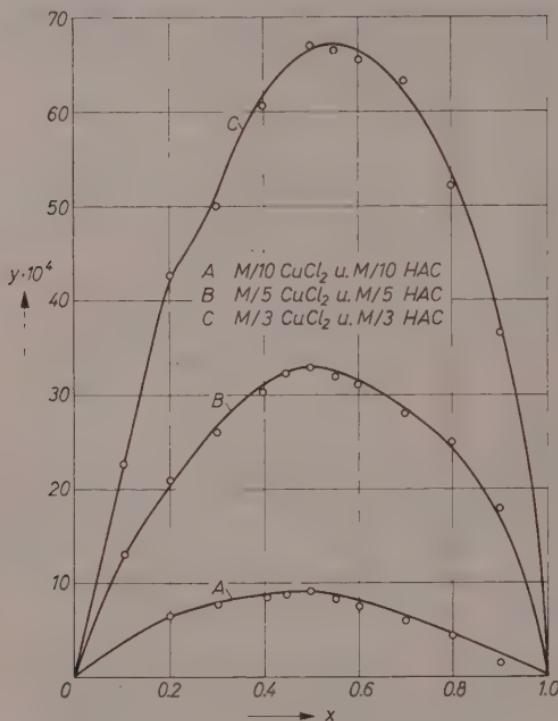


Fig. 1. Job diagram of $CuCl_2$ -HAc-mixtures

separate solutions is a measure of the complex ion formed and is, therefore, plotted against ' x '. The plots of $Y \cdot 10^4$ against ' x ' give maxima at the stoichiometric proportion 1 : 1 (Fig. 1 and 2) in all cases. These maxima clearly indicate the formation of mono-acetato complexes of copper and zinc. At these maxima, the values of ' m ' and ' n ' become unity and so the above reactions can be written as



and



In order to calculate the dissociation constants for the equilibria $(MAc)^+ \rightleftharpoons M^{++} + Ac^-$, the procedure adopted by SIDDHANTA and coworkers³ has been employed:

$$K = \frac{a_{M^{++}} \cdot a_{Ac^-}}{a_{MAc^+}} = \frac{c_{M^{++}} \cdot c_{Ac^-}}{c_{MAc^+}} \cdot \frac{f_{M^{++}} \cdot f_{Ac^-}}{f_{MAc^+}} \quad (1)$$

(where a is the activity, f is activity coefficient and c is the concentration of various ions).

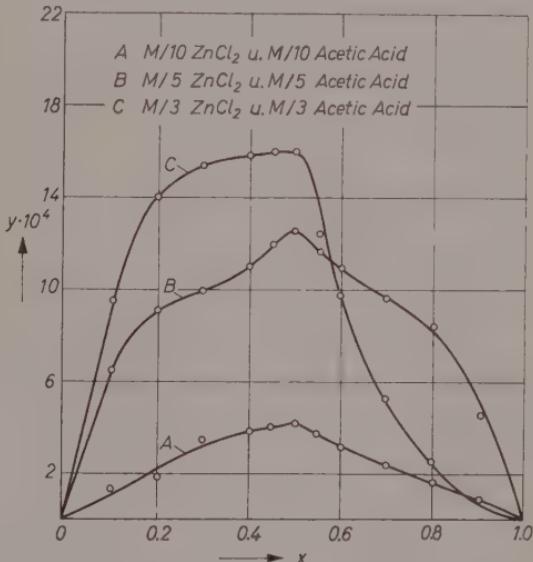


Fig. 2. Job diagram of $ZnCl_2$ - HAc -mixtures

In the mixture of $(MAc)^+$ and HAc in aqueous solutions, the existence of the following equilibria are possible:



The total quantity C of acetate present in any relative equilibria is given by:

$$C_a = Cx = C_{MAc^+} + C_{Ac^-} + C_{HAc} \quad (2)$$

³ SIDDHANTA and coworkers, J. Indian chem. Soc. **35** (1958) 269.

The total undissociated acetic acid remaining at equilibrium is given by:

$$C_{HAc} = C_a - C_{H^+} \quad (3)$$

$$(as C_{H^+} = C_{MAc^+} + C_{Ac^-}).$$

The concentration of the acetate ion can be calculated by the equation:

$$C_{Ac^-} = \frac{K_a \cdot C_{HAc}}{C_{H^+} \cdot f_{H^+} \cdot f_{Ac^-}}. \quad (4)$$

(assuming $f_{HAc} = 1$, HAc being a non electrolyte)

By combining (2) and (3), we get:

$$C_{MAc^+} = C_{H^+} - C_{Ac^-}. \quad (5)$$

Again, $C_{M^{++}} = \text{total } M^{++} \text{ ions taken} - M^{++} \text{ ions in the complex}$

$$= C(1 - x) - C_{MAc^+}. \quad (6)$$

The values of activity coefficient can be evaluated by the knowledge of ionic strength, μ , of the solution given by the expression:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum C n^2 \\ \text{i.e. } \mu &= \frac{1}{2} (4 C_{M^{++}}^2 + C_{MAc^+} + C_{H^+} + C_{Cl^-} + C_{Ac^-}) \end{aligned} \quad (7)$$

(where 'C' and 'n' are concentrations and valencies of the ions present).

The values of activity coefficients can be calculated by the application of "DEBYE and HÜCKEL Limiting Law", according to which:

$$f_{H^+} = f_{Ac^-} = f_{MAc^+} = f_1 = \text{antilog} (-0.51 \sqrt{\mu})$$

and

$$f_{M^{++}} = f_2 = f_1^4 = \text{antilog} (-4 \cdot 0.51 \sqrt{\mu}).$$

For the evaluation of f_1 , f_2 and μ , the following preliminary approximations are used:

$$a_{H^+} = C_{H^+}, a_{Ac^-} = C_{Ac^-} \text{ and } a_{MAc^+} = C_{MAc^+} \text{ and } C_{Cl^-}$$

is taken equal to ' $2C(1 - x)$ ', assuming complete dissociation of MAc^+ .

Employing the relationships given above, the ionic strength, activity coefficients of various ionic species and the dissociation constant of the complex (MAc^+) have been calculated in various solutions. The plot of K against μ (Fig. 3 and 4) gives a smooth curve indicating

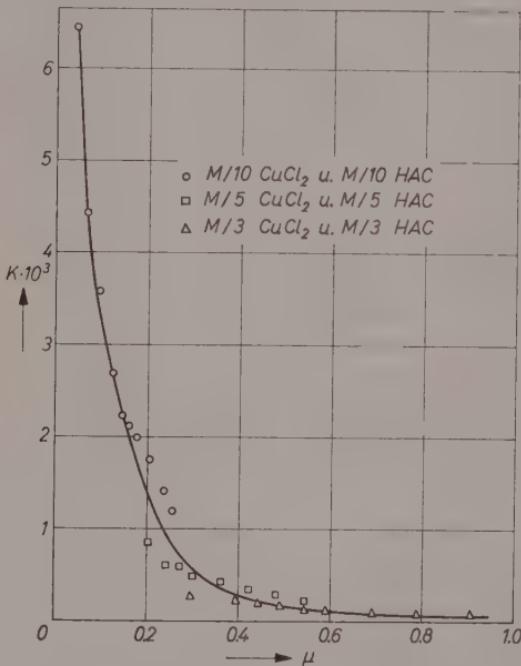


Fig. 3. Apparent equilibrium constant for $CuAc^+$ vs. ionic strength

the continuous decrease of dissociation constant with the increase of ionic strength. It was found that the value of the dissociation constant is very susceptible to the changes in the observed value of the pH of the mixture solution and hence a graphical method of determining the thermodynamic constant by extrapolation has been adopted. The plot of $pK = (-\log K)$ against $\sqrt{\mu}$ gives a straight line (Fig. 5 and 6), by the extrapolation of which to $\sqrt{\mu} = 0$, the value of the true thermodynamic dissociation constant (in the form of pK) has been obtained. Both f_1 and f_2 become unity at $\sqrt{\mu} = 0$. The following values of pK and K were thus obtained:

Complex	pK	K
$CuAc^+$	1.60	$25.12 \cdot 10^{-3}$
$ZnAc^+$	1.35	$44.67 \cdot 10^{-3}$
$PbAc^+$	2.48 (2.50)	$3.31 \cdot 10^{-3}$ ($3.16 \cdot 10^{-3}$)
$MnAc^+$	1.22	$60.30 \cdot 10^{-3}$
$CoAc^+$	1.52	$30.20 \cdot 10^{-3}$
$NiAc^+$	1.12 (1.16)	$75.96 \cdot 10^{-3}$ ($69.18 \cdot 10^{-3}$)

For comparision in the above table have been included the corresponding values for Pb , Mn , Co , and Ni mono-acetato complexes^{4,5,6}

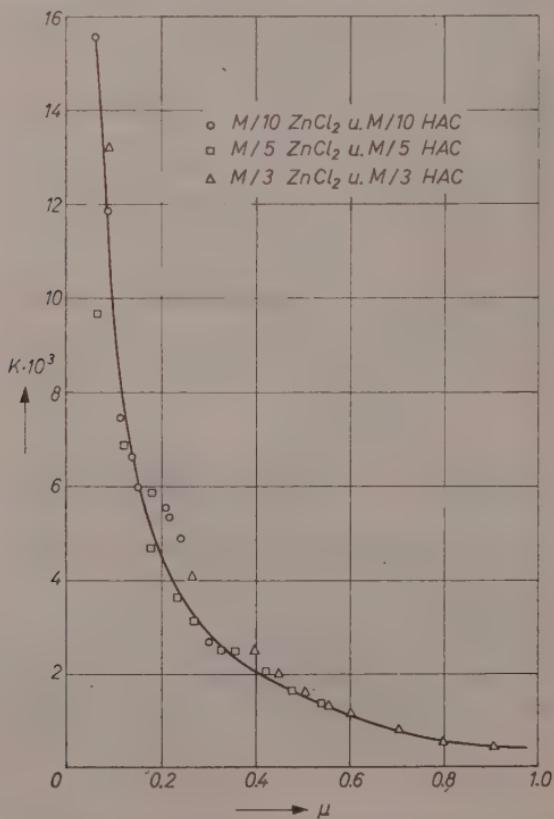


Fig.4. Apparent equilibrium constant for $ZnCl_2$ vs. ionic strength

⁴ SIDDHANTA and BANERJEE, J. Indian chem. Soc. **35** (1958) 349.

⁵ SIDDHANTA and BANERJEE, J. Indian chem. Soc. **35** (1958) 339.

⁶ SIDDHANTA and BANERJEE, J. Indian chem. Soc. **35** (1958) 423.

(the values within brackets are those determined by us under our experimental conditions for comparision) determined by SIDDHANTA

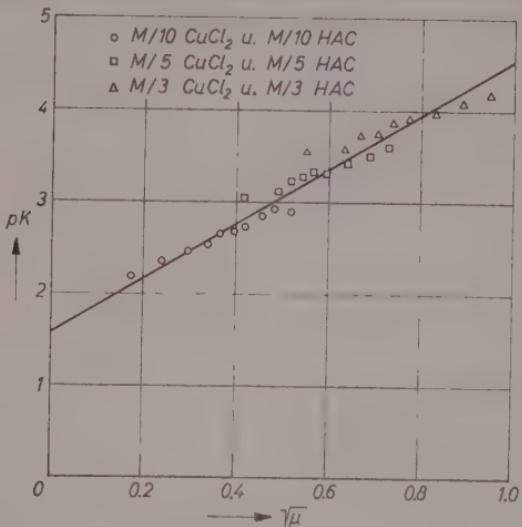


Fig. 5. Extrapolation of true constant for $CuCl_2$

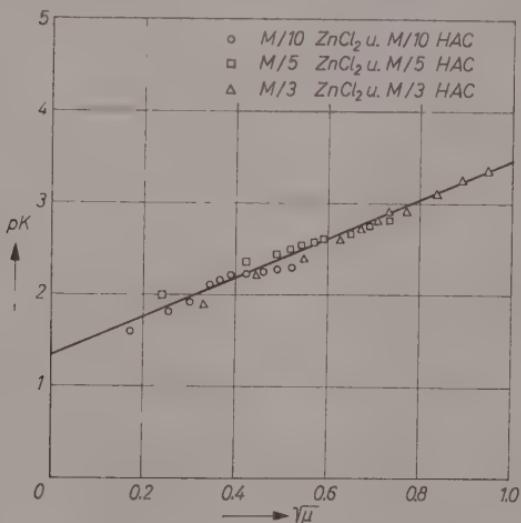


Fig. 6. Extrapolation of true constant for $ZnCl_2$

and coworkers. A perusal of the above shows that the constants follow the well known IRVING-WILLIAMS⁷ series for the comparative stability

⁷ IRVING and WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1953, 3202.

Table 1

x	Solution mixture in ml.			Concentration of parent solutions					
				M/10, C = 0.1 Temp. = 30°C	M/5, C = 0.2 Temp. = 35°C	M/3, C = 0.333 Temp. = 35°C			
	HAc	CuCl ₂	Water	pH	Increase in (H ⁺) (Y · 10 ⁴)	pH	Increase in (H ⁺) (Y · 10 ⁴)	pH	Increase in (H ⁺) (Y · 10 ⁴)
0.10	1.0	9.0	—	2.99		2.60		2.35	
	1.0	—	9.0	3.35	4.418	3.21	13.07	2.95	22.49
	—	9.0	1.0	3.80		3.23		2.96	
0.20	2.0	8.0	—	2.85		2.45		2.18	
	2.0	—	8.0	3.21	6.415	3.15	20.91	2.88	42.66
	—	8.0	2.0	3.81		3.24		2.99	
0.30	3.0	7.0	—	2.79		2.40		2.11	
	3.0	—	7.0	3.15	7.556	3.05	26.22	2.75	50.07
	—	7.0	3.0	3.81		3.33		3.01	
0.40	4.0	6.0	—	2.75		2.35		2.04	
	4.0	—	6.0	3.10	8.252	2.93	28.24	2.66	60.81
	—	6.0	4.0	3.80		3.33		3.07	
0.45	4.5	5.5	—	2.73		2.31		2.03	
	4.5	—	5.5	3.06	8.396	2.90	32.41	2.63	62.48
	—	5.5	4.5	3.82		3.40		3.13	
0.50	5.0	5.0	—	2.70		2.30		2.00	
	5.0	—	5.0	3.02	9.051	2.88	32.96	2.60	67.29
	—	5.0	5.0	3.87		3.40		3.13	
0.55	5.5	4.5	—	2.70		2.30		2.00	
	5.5	—	4.5	2.97	7.971	2.83	31.45	2.57	66.77
	—	4.5	5.5	3.90		3.40		3.18	
0.60	6.0	4.0	—	2.71		2.30		2.00	
	6.0	—	4.0	2.95	7.280	2.80	30.29	2.55	65.51
	—	4.0	6.0	4.00		3.40		3.20	
0.70	7.0	3.0	—	2.73		2.32		2.00	
	7.0	—	3.0	2.93	5.798	2.72	26.30	2.50	63.48
	—	3.0	7.0	4.01		3.60		3.31	
0.80	8.0	2.0	—	2.75		2.32		2.05	
	8.0	—	2.0	2.90	4.299	2.70	25.91	2.48	52.04
	—	2.0	8.0	4.05		3.70		3.40	
0.90	9.0	1.0	—	2.80		2.38		2.13	
	9.0	—	1.0	2.86	1.350	2.65	18.18	2.45	36.41
	—	1.0	9.0	4.30		3.95		3.65	

Table 2

x				Concentration of parent solutions					
	Solution mixture in ml.			M/10, C = 0.1 Temp. = 30°C		M/5, C = 0.2 Temp. = 35°C		M/3, C = 0.333 Temp. = 30°C	
	HAc	ZnCl ₂	Water	pH	Increase in (H ⁺) (Y · 10 ⁴)	pH	Increase in (H ⁺) (Y · 10 ⁴)	pH	Increase in (H ⁺) (Y · 10 ⁴)
0.10	1.0	9.0	—	3.20		2.92		2.69	
	1.0	—	9.0	3.40	1.329	3.26	6.430	3.00	5.20
	—	9.0	1.0	4.00		5.02		4.05	
0.20	2.0	8.0	—	3.05		2.77		2.54	
	2.0	—	8.0	3.21	1.747	3.10	8.966	2.85	13.91
	—	8.0	2.0	4.00		5.15		4.08	
0.30	3.0	7.0	—	2.95		2.70		2.49	
	3.0	—	7.0	3.15	3.433	3.00	9.871	2.79	15.41
	—	7.0	3.0	4.15		5.15		4.14	
0.40	4.0	6.0	—	2.90		2.65		2.47	
	4.0	—	6.0	3.09	3.754	2.95	11.11	2.76	15.84
	—	6.0	4.0	4.15		5.15		4.19	
0.45	4.5	5.5	—	2.87		2.62		2.45	
	4.5	—	5.5	3.05	4.015	2.92	11.91	2.73	15.95
	—	5.5	4.5	4.25		5.15		4.24	
0.50	5.0	5.0	—	2.85		2.60		2.44	
	5.0	—	5.0	3.02	4.030	2.90	12.46	2.70	15.98
	—	5.0	5.0	4.26		5.15		4.30	
0.55	5.5	4.5	—	2.85		2.60		2.46	
	5.5	—	4.5	3.00	3.605	2.87	11.56	2.66	12.33
	—	4.5	5.5	4.28		5.15		4.34	
0.60	6.0	4.0	—	2.85		2.60		2.46	
	6.0	—	4.0	2.97	3.055	2.85	10.91	2.61	9.68
	—	4.0	6.0	4.45		5.15		4.36	
0.70	7.0	3.0	—	2.86		2.60		2.48	
	7.0	—	3.0	2.95	2.356	2.81	9.56	2.56	5.25
	—	3.0	7.0	4.65		5.15		4.50	
0.80	8.0	2.0	—	2.86		2.62		2.50	
	8.0	—	2.0	2.92	1.622	2.78	7.32	2.54	2.54
	—	2.0	8.0	4.80		5.15		4.62	
0.90	9.0	1.0	—	2.87		2.65		2.51	
	9.0	—	1.0	2.90	0.837	2.75	4.43	2.52	0.52
	—	1.0	9.0	5.20		5.15		4.75	

of complexes of these bivalent metals $Mn < Co < Ni < Cu > Zn$ except in the case of cobalt-nickel pair, the cause of which is being investigated further.

Experimental

Cupric chloride (Analar, B. D. H.) solutions of concentration 0.10 M, 0.20 M and 0.333 M have been prepared from different standard stock solutions. Acetic acid solutions of strength 0.10 M, 0.20 M and 0.333 M were prepared (standardised against standard caustic soda solution). Similarly 0.10 M, 0.20 M and 0.333 M solutions of zinc chloride were prepared by dissolving zinc oxide (E. Merck) in calculated quantity of HCl (Analar). The concentrations of zinc and chloride and their ratios were verified by standard methods. All solutions and dilutions were made with conductivity water, freshly distilled in all glass apparatus. The pH of the solutions was measured at room temperature by a Philips pH meter (model PR 9400) employing Philips glass and calomel electrode. All solutions were kept overnight for attaining steady pH values. The observations were repeated several times using solution mixtures independently prepared from different stock solutions and values agreeing within ± 0.02 units of pH were accepted for calculations. The results of the pH measurements of the system acetic acid and cupric chloride at three different concentrations are given in Table 1 and for acetic acid and zinc chloride at similar concentrations in Table 2.

Table 3

x	Solution mixture in ml.		Concentration of parent solutions					
			M/10, C = 0.1 Temp. = 30°C		M/5, C = 0.2 Temp. = 35°C		M/3, C = 0.333 Temp. = 35°C	
	HAc	$CuCl_2$	μ	$K \cdot 10^3$	μ	$K \cdot 10^3$	μ	$K \cdot 10^3$
0.10	1.0	9.0	0.2693	1.212	0.5378	0.2257	0.8949	0.0592
0.20	2.0	8.0	0.2391	1.413	0.4768	0.2775	0.7930	0.0741
0.30	3.0	7.0	0.2090	1.749	0.4165	0.3455	0.6920	0.1031
0.40	4.0	6.0	0.1790	2.042	0.3552	0.4307	0.5908	0.1105
0.45	4.5	5.5	0.1640	2.113	0.3256	0.4553	0.5407	0.1316
0.50	5.0	5.0	0.1499	—	0.2958	0.4816	0.4901	0.1496
0.55	5.5	4.5	0.1340	2.209	0.2658	0.5464	0.4402	0.1644
0.60	6.0	4.0	0.1191	2.669	0.2358	0.5955	0.3902	0.2021
0.70	7.0	3.0	0.0895	3.566	0.1762	0.8270	0.2905	0.2424
0.80	8.0	2.0	0.0598	4.443	0.1163	0.8980	0.1920	0.3435
0.90	9.0	1.0	0.0304	6.465	0.0563	—	0.0939	—

Table 4

<i>x</i>	Solution mixture in ml.		Concentration of parent solutions					
			M/10, C = 0.1 Temp. = 30°C		M/5, C = 0.2 Temp. = 30°C		M/3, C = 0.333 Temp. = 30°C	
	<i>HAc</i>	<i>ZnCl</i> ₂	<i>μ</i>	<i>K</i> · 10 ³	<i>μ</i>	<i>K</i> · 10 ³	<i>μ</i>	<i>K</i> · 10 ³
0.10	1.0	9.0	0.2699	4.930	0.5394	1.419	0.8976	0.4415
0.20	2.0	8.0	0.2399	5.400	0.4792	1.709	0.7971	0.5377
0.30	3.0	7.0	0.2098	5.622	0.4191	2.123	0.6971	0.8039
0.40	4.0	6.0	0.1799	5.916	0.3590	2.503	0.5974	1.200
0.45	4.5	5.5	0.1648	—	0.3289	2.520	0.5474	1.335
0.50	5.0	5.0	0.1498	5.970	0.2989	2.661	0.4980	1.614
0.55	5.5	4.5	0.1349	6.751	0.2690	3.130	0.4479	2.028
0.60	6.0	4.0	0.1200	7.494	0.2392	3.636	0.3987	2.571
0.70	7.0	3.0	0.0904	11.92	0.1794	4.736	0.2989	4.165
0.80	8.0	2.0	0.0606	15.61	0.1203	6.885	0.1995	6.665
0.90	9.0	1.0	0.0310	—	0.0600	9.654	0.1008	13.36

Acknowledgement

The authors are grateful to the Council of Scientific & Industrial Research, New Delhi, for a research fellowship to one of them (A.K.R.) during the tenure of which the present investigations were carried out.

Bestimmung der Bildungswärme des gasförmigen Methylnitrits

Von

G. GEISELER und W. THIERFELDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig
und Organische Abteilung der Leuna-Werke

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18. Februar 1961)

Die Verbrennungswärme des gasförmigen Methylnitrits unter Standardbedingungen wurde mit Hilfe eines Strömungskalorimeters zu $\Delta H_w = -179,7 \pm 0,8$ kcal/Mol bestimmt. Mit ihr ergibt sich für die Bildungswärme der Wert $\Delta H_B = 16,8 \pm 0,8$ kcal/Mol.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Mechanismus des Dampfphasenitrierprozesses¹ haben unlängst GEISELER und RÄTZSCH² das thermodynamische Gleichgewicht der Isomerisierungsreaktion $CH_3ONO_{(g)} \rightleftharpoons CH_3NO_{2(g)}$ im Bereich von 298 bis 1500 K berechnet. Hierzu verwendeten sie den neuesten Wert der Bildungswärme des gasförmigen Methylnitrits, der sich aus unveröffentlichten Messungen der Hydrolysewärme des flüssigen Methylnitrits von BALDREY, LOTZGESELL und STYLE zu $\Delta H_B = -14,93 \pm 0,26$ kcal/Mol ergibt³. Im Vergleich zu der Bildungswärme des Nitromethans erscheint dieser Wert auffällig niedrig. LEERMAKERS und RAMSPERGER⁴

¹ H. B. HASS, E. B. HODGE and B. M. VANDERBILT, Ind. Engng. Chem. **28** (1936) 339; R. F. McCLEARY and ED. F. DEGERING, Ind. Engng. Chem. **30** (1938) 64; H. B. HASS und Mitarb., Ind. Engng. Chem. **30** (1938) 67; **31** (1939) 648; **32** (1940) 427; **33** (1941) 1138; **34** (1942) 300; **38** (1946) 251; **39** (1947) 817; **39** (1947) 919; J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 2017; **75** (1953) 1382; G. B. BACHMANN und Mitarb., J. org. Chemistry **17** (1952) 906, 914, 928, 935, 942; **19** (1954) 312; G. GEISELER und H. REINHARDT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **61** (1957) 296.

² G. GEISELER und M. RÄTZSCH, Z. physik. Chem. Neue Folge **26** (1960) 131.

³ P. GRAY and M. W. T. PRATT, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3404.

⁴ J. A. LEERMAKERS and H. C. RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1837.

haben schon vor längerer Zeit aus Gleichgewichtsmessungen der Reaktion $CH_3ONO_{(g)} + HCl_{(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + NOCl_{(g)}$ einen erheblich höheren Wert erhalten, den RAY und OGG⁵ unter Verwendung neuerer thermodynamischer Daten zu $\Delta H_B = -16,28$ kcal/Mol korrigierten. Er ist jedoch mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet, da die Gleichgewichtskonstanten nur bei zwei Temperaturen bestimmt worden sind. Es erschien daher geboten, die Bildungswärme des Methylnitrits auf dem Wege über die kalorimetrisch gemessene Verbrennungswärme zu ermitteln.

Experimentelles

Apparatur und Meßeinrichtung

Zur Messung der Verbrennungswärme diente ein Strömungskalorimeter ähnlich den von DICKINSON⁶ und ROSSINI⁷ beschriebenen. Wegen der stickstoffhaltigen Verbrennungsprodukte mußte die Methode hinsichtlich der Analyse jedoch einige wesentliche Änderungen erfahren. Die Bestimmung des Wärmeäquivalents des Kalorimeters erfolgte durch Verbrennung von reinstem Wasserstoff.

Als Verbrennungszelle diente ein Gefäß aus Jenaer Supremaxglas (Abb. 1); lediglich die Verbrennungsdüse (0,14 mm Innendurchmesser) bestand aus Quarz. Durch die beiden für das gasförmige Methylnitrit und den Sauerstoff vorgesehenen Einleitungsrohre waren Pt-Drähte bis über die Düse geführt; sie hatten voneinander einen Abstand von etwa 4 mm. Gezündet wurde mit Hilfe einer Hochfrequenzfunkenstrecke. Die Zünddauer betrug gleichbleibend 15 Sekunden, die Stromstärke im Mittel 10^{-5} A bei 12000 bis 15000 V Spannung.

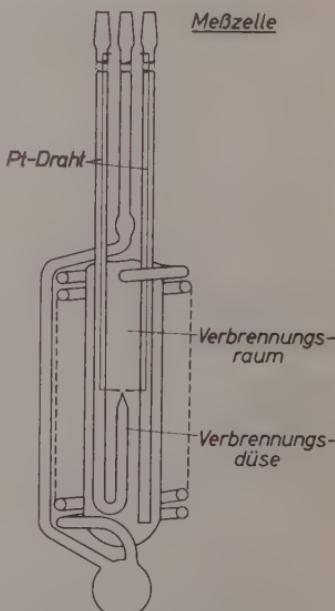


Abb. 1. Verbrennungszelle

⁵ J. D. RAY and R. A. OGG jr., J. physic. Chem. **63** (1959) 1523.

⁶ H. C. DICKINSON, Bur. Standards, Bull. **11** (1915) 189.

⁷ F. D. ROSSINI, Bur. Standards, J. Res. **6** (1931) 1.

Die Pt-Drähte waren oberhalb des Kalorimeters unterbrochen, um Wärmeverluste durch Wärmeleitung zu verhindern.

Die Verbrennungszelle befand sich in einem mit 2600 g Wasser gefüllten Kupferblechgefäß, das mit einem BECKMANN-Thermometer, einem Rührer und einem elektrischen Heizer von 80 W ausgerüstet war. Dieses Kalorimetergefäß ruhte in einem als Konvektionsschild dienenden, ebenfalls aus Kupfer bestehenden, dünnwandigen Behälter, und beide befanden sich in einem weiteren Kupfergefäß, das mit einem wasserdichten Flansch abgedichtet war und um das allseitig thermostatisiertes Wasser floß. Alle drei Gefäße waren vernickelt und auf Hochglanz poliert. Der Abstand zwischen Kalorimeterwand und Konvektionsschild bzw. zwischen letzterem und Mantelgefäß betrug jeweils 1,5 cm. Die Temperatur des Thermostatenwassers schwankte um nicht mehr als $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

Das Methylnitrit bzw. der zur Eichung verwendete Wasserstoff und der zur Verbrennung dienende Sauerstoff durchströmten vor dem Eintritt in die Verbrennungszelle eine etwa 4 m lange Temperierschlange, die sich im Thermostaten befand. Die letzten beiden Gase wurden Stahlflaschen entnommen, das Methylnitrit einem 4 l-Vorratskolben, in dem es unter einem Druck von etwas mehr als 1,5 Atm. gespeichert war. Der Druck des Methylnitrits wurde durch ein Hg-Manometer unter Verwendung eines Glasfederalmanometers als Nullinstrument laufend kontrolliert. Alle Gase durchströmten ein mit Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxyd gefülltes Trockensystem. Die Mengenmessung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgte mit Hilfe geeichter Meßblenden. Die Verbrennungsgase passierten gleichfalls ein entsprechendes Trockensystem und wurden dann in einem hochevakuierten 6 l-Gassammelgefäß aufgefangen. Zur Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes in der Verbrennungszelle diente ein Präzisionsnadelventil, das in dem Maße geöffnet wurde, wie das Vakuum in dem Gassammelgefäß nachließ.

Der Temperaturanstieg im Kalorimeterwasser wurde mit Hilfe eines Meßfernrohrs an dem mit Vibrator versehenen BECKMANN-Thermometer abgelesen. Die Temperaturmessung des Thermostatenwassers und im Gaseingang bzw. -ausgang erfolgte mit Thermoelementen und wurde mittels eines Breitbandschreibers registriert.

Herstellung und Reinigung des Methylnitrits

Das Methylnitrit wurde durch Zutropfen von verd. Schwefelsäure zu einer Mischung aus konz. Natriumnitritlösung und Methanol hergestellt. Zu seiner Reinigung und Trocknung passierte es nacheinander eine Methanolwäsche, einen mit Magnesiumperchlorat versehenen Trockenturm, eine Reihe von Kühlfallen und zur Entfernung von Spuren Kohlendioxyd ein mit Ätznatron gefülltes U-Rohr. Kondensiert und gespeichert wurde es in einem auf -78°C gekühlten Sammelgefäß. Die Feinreinigung des so erhaltenen Methylnitrits erfolgte dann durch Destillation über eine Tieftemperaturkolonne. Die Molgewichtsbestimmung der Kernfraktion mit Hilfe einer Gaswaage ergab den Wert $61,0 \pm 0,2$ (theoretisch 61,03). Das Produkt war völlig frei von CO_2 und NO_2 , und sein Infrarotspektrum stimmte mit dem von TARTE⁸ aufgenommenen überein. Aus Dampfdruckmessungen (Tab. 1) ergab sich der Siedepunkt zu $K_{\text{p}} = -17,77 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$.

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes lässt sich sehr gut durch die Gleichung

$$\log p = -\frac{1162}{T} + 7,433$$

darstellen. Die mit Hilfe dieser Gleichung berechneten Dampfdruckwerte sind ebenfalls in Tab. 1 mit aufgeführt.

Tabelle 1. Dampfdruck von Methylnitrit in Abhängigkeit von der Temperatur

$t^{\circ}\text{C}$	p (Torr)		$t^{\circ}\text{C}$	p (Torr)	
	beob.	ber.		beob.	ber.
-55,0	127,0	127,3	-17,5	769,0	769,6
-44,5	223,5	223,6	-15,5	834,5	834,8
-37,5	316,0	316,6	-11,6	972,5	974,6
-32,0	414,0	410,1	-8,0	1115,0	1119,8
-25,5	552,0	548,8	-6,2	1205,0	1198,7
-25,0	557,2	560,9	-2,0	1399,0	1399,9
-20,5	679,0	679,0	$\pm 0,0$	1504,0	1504,9

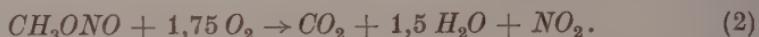
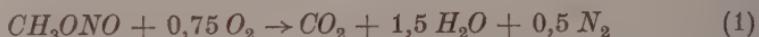
Eichungen und Messungen

Die Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters erfolgte in Anlehnung an ROSSINI durch Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff, wobei ersterer im Überschuss gehalten wurde. Hierbei wurde

⁸ P. TARTE, Bull. Soc. chim. Belgique 60 (1951) 227; J. chem. Physics 20 (1952) 1570.

angestrebt, möglichst unter den gleichen äußereren Bedingungen zu arbeiten wie bei der Verbrennung von Methylnitrit, um auf diese Weise systematische Fehlerquellen möglichst zu eliminieren. Vor- und Nachperiode gingen über eine Zeit von jeweils 20 Minuten, die Hauptperiode lag zwischen 16 und 20 Minuten. Das Verbrennungs-wasser sammelte sich zum großen Teil im Verbrennungsgefäß, ein kleiner Teil jedoch kondensierte im Gasableitungsrohr. Beide Anteile wurden mit Stickstoff als Spülgas quantitativ in das nachgeschaltete Trockensystem überführt und bestimmt.

Die Verbrennung von Methylnitrit verlief analog (Abb. 2), jedoch war hier eine genaue quantitative Analyse aller Reaktionsprodukte erforderlich, da außer CO_2 , H_2O und N_2 auch NO_2 sowie HNO_3 entstanden, deren Mengenverhältnis untereinander von Versuch zu Versuch kleinen aber nicht vernachlässigbaren Schwankungen unterlag. Der Verbrennungsprozeß läßt sich durch folgende Bruttovorgänge beschreiben:



Durch Variierung der Sauerstoffmenge war es nicht möglich, den Prozeß auch nur annähernd entweder nach Gl.(1) oder Gl.(2) verlaufen zu lassen. Durch Verminderung des Verhältnisses Sauerstoff : Methylnitrit kann zwar die Bildung von NO_2 wesentlich zugunsten von N_2 verschoben werden, jedoch treten dann merkliche Mengen CO in Erscheinung, die die Analytik eher erschweren als erleichtern. Eine beträchtliche Erhöhung des Sauerstoffes führte zwar zu einem größeren NO_2 -Gehalt, aber elementarer Stickstoff wurde trotzdem immer noch in wesentlichen Mengen festgestellt. Aus diesen Gründen wurde der Sauerstoffgehalt so hoch gewählt (ca. 6 : 1), daß mit Sicherheit kein CO entstand. Die Analyse der Reaktionsprodukte wurde wie folgt vorgenommen: Das nach Passieren des Trockensystems im Gassammelgefäß befindliche trockene Reaktionsgas, bestehend aus CO_2 , NO_2 , N_2 und O_2 , wurde mit einer ausreichenden Menge verdünnter $NaOH$ geschüttelt, wobei die beiden ersten Komponenten aus dem Gasgemisch entfernt wurden. Ein aliquoter Teil der alkalischen Lösung wurde dann unter Zusatz von NH_4Cl und 25%igem NH_3 -Wasser mit $CaCl_2$ -Lösung versetzt, der Niederschlag abgetrennt, in einer vorgegebenen Menge 0,1 n HCl gelöst und der

Überschuß mit 0,1 n NaOH gegen Methylorange zurücktitriert. Aus einem anderen aliquoten Teil konnte der NO_2 -Gehalt nach einer modifizierten KJELDAHL-Methode bestimmt werden.

Um systematische Fehler zu vermeiden, wurde weiterhin das Verbrennungsgasgemisch durch fraktionierte Kondensation und Destillation in Anlehnung an Methoden der Gasanalyse getrennt. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse entsprachen denen nach der vorher beschriebenen Methode bestimmten. Da jedoch die zuletzt genannte Art der Trennung zeitlich wesentlich aufwendiger war, wurde im Falle der Hauptmessungen nach der ersten Methode verfahren. Diese Analysenart hatte weiterhin den Vorteil, daß jeder Wert durch Mehrfachbestimmung gesichert werden konnte*.

In dem nach der Entfernung von NO_2 und CO_2 verbliebenen Gasrest wurde der Gehalt an Stickstoff volumetrisch nach Absorption des Sauerstoffs mit Pyrogallol bestimmt. Der HNO_3 -Gehalt des im Verbrennungsgefäß ange-sammelten Reaktionswassers ergab sich durch Titration mit Soda-Lösung gegen Methylorange. Die Methode der Analyse des Gasgemisches wurde an Hand von Modellgemischen sorgfältig geprüft. Für die Bestimmung von CO_2 war die Genauigkeit $< 0,5\%$, für $\text{NO}_2 < 1\%$. Eine weitere Kontrolle ergab der Vergleich der Kohlenstoff- und Stickstoffbilanz mit den theoretischen Werten. Der Versuch, die Analyse auf gaschromatographischem Wege durch-

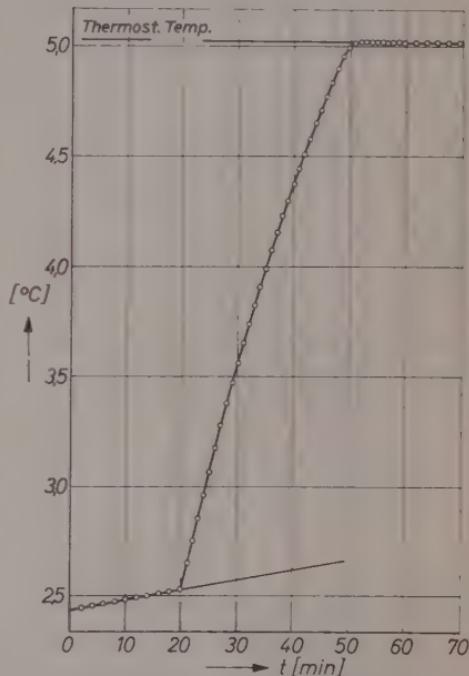


Abb. 2. Temperaturzunahme des Kalorimeterwassers bei der Verbrennung von Methylnitrit

* Für Mithilfe bei der Durchführung der Analysen danken wir den beteiligten Angehörigen des Analytischen Laboratoriums der Leuna-Werke.

zuführen, erbrachte keine besonderen Ergebnisse, ergab jedoch die Bestätigung, daß sich die Verbrennungsgase lediglich aus CO_2 , NO_2 , N_2 und O_2 zusammensetzten.

Versuchsergebnisse

Die für die Auswertung der Meßergebnisse erforderlichen Korrekturen waren im wesentlichen bedingt durch die partielle Verdampfung des Reaktionswassers in der Verbrennungszelle und durch die Zündwärme. Letztere betrug sowohl bei den Eichungen als auch bei den Methylnitritverbrennungen gleichbleibend 0,0099 kcal. Da die Verbrennungen geringfügig von den Standardbedingungen abwichen, waren weitere Korrekturen notwendig. Sie wurden mit Hilfe der Beziehungen: $\Delta Q_1 = \int \Delta C_p dT$ und $\Delta Q_2 = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$ ermittelt, ergaben jedoch Werte, die innerhalb der kalorimetrischen Meßgenauigkeit lagen und die Endresultate kaum beeinflußten. Da während der Verbrennungsdauer durch die Bildung des kondensierten Reaktionswassers die Wärmekapazität des Kalorimeters zwar wenig aber doch meßbar zunahm, wurden alle Ergebnisse auf die zu Beginn eines jeden Versuchs vorhandene Wassermenge (2600 g) umgerechnet.

Allen Berechnungen zugrunde lagen folgende Bildungswärmen:

$$\begin{aligned} CO_{2(g)} & \Delta H_B^\circ = -94,0518 \text{ kcal/Mol} \\ H_2O_{(fl)} & \Delta H_B^\circ = -68,3174 \text{ kcal/Mol} \\ NO_{2(g)} & \Delta H_B^\circ = +8,091 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

In Tab. 2 sind die für die Ermittlung der Wärmekapazität gewonnenen Zahlenwerte zusammengestellt. Die mittlere Wärmekapazität ergab sich hieraus zu:

$$K = 2,728 \pm 0,007 \text{ kcal/}^\circ\text{C.}$$

Bei der Berechnung der Verbrennungswärme von Methylnitrit mußte noch zusätzlich die Bildung der Salpetersäure berücksichtigt werden, die sich innerhalb der Verbrennungszelle im dort kondensierten Reaktionswasser befand. Die Analyse ergab, daß das Molverhältnis aus entstandener Salpetersäure und Reaktionswasser sehr konstant bei 1 : 2,9 lag. Das zugehörige Wärmeäquivalent konnte aus Literaturdaten⁹ für die Bildungswärme verschieden verdünnter Salpetersäuren durch Interpolation erhalten werden.

⁹ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties 1952.

Tabelle 2. Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Vers.-Nr.	verbr. H_2 -Menge in Mol	mittl. Vorbr.- Tomp. in °C	t °C (korrig.)	vordampfl. Reaktionsw. in g	entw. Wärme Korr. in kcal	Wärmekapazität bez. auf 2600 g Wasser kcal/°C
1	0,096	25,1	2,404	0,082	0,542	2,711
2	0,062	25,4	1,541	0,064	4,243	2,753
3	0,105	25,0	2,624	0,082	7,141	2,721
4	0,103	25,0	2,563	0,069	6,993	2,728
5	0,093	25,2	2,317	0,089	6,325	2,729

Tabelle 3. Bestimmung der Verbrennungswärme des Methylnitrits

Vers.-Nr.	Verbr. Menge Methylnitrit in Mol	mittl. Vorbr.-Tomp. in °C	t °C (korrig.)	Wärmekapazität d. gebild. HNO_3 kcal	entw. Wärme Korr. in kcal	Vorbr.- Wärme n. Vers.-Bed. in kcal/Mol	Wärmekapazität d. gebild. NO_2 kcal	Wärmeübers. Wärme her. n. Gl. 1 kcal/Mol	Verbri.- Wärme her. n.
1	0,02610	24,8	1,716	0,127	4,623	177,13	0,080	180,18	
2	0,03272	24,9	2,177	0,165	5,827	178,10	0,050	179,63	
3	0,02415	25,3	1,599	0,124	4,272	176,92	0,055	179,21	
4	0,03658	25,0	2,446	0,193	6,515	178,10	0,076	180,19	
5	0,03533	25,0	2,369	0,185	6,321	178,92	0,035	179,92	
6	0,03283	24,9	2,173	0,169	5,805	176,82	0,078	179,20	

Die wesentlichsten zur Berechnung der Verbrennungswärme des Methylnitrits erforderlichen Zahlenwerte sind in Tab. 3 wiedergegeben. Die in der vorletzten Spalte aufgeführten Einzelwerte der Verbrennungswärmen sind untereinander nicht direkt vergleichbar, da das Verhältnis zwischen HNO_3 , NO_2 und N_2 von Versuch zu Versuch, wenn auch nicht sehr starke, so doch feststellbare Unterschiede zeigt. In der letzten Spalte sind die für die Verbrennung von Methylnitrit unter ausschließlicher Bildung von elementarem Stickstoff gemäß Gl.(1) berechneten Verbrennungswärmen angegeben. Unter diesen Bedingungen ergibt sich schließlich der mittlere Wert der Verbrennungswärme zu:

$$\Delta H_w = -179,7 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol.}$$

Die durch Fehlerfortpflanzungsrechnung ermittelte verhältnismäßig hohe Unsicherheit von $\pm 0,8$ kcal ist wesentlich durch die Analysenfehler bedingt.

Bildungswärme von Methylnitrit

Aus der Verbrennungswärme des Methylnitrits und den oben angeführten Bildungswärmen von Kohlendioxyd und Wasser errechnet sich die Bildungswärme zu:

$$\Delta H_B = -16,8 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol.}$$

Tabelle 4

Thermisches Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion $CH_3ONO \rightleftharpoons CH_3NO_2$ im Bereich von 298,2 bis 1500°K

$T^{\circ}\text{K}$	$\log K_p$	K_p	Mol-% CH_3NO_2 im Gleichgewichtsgemisch
298,2	-0,1166	0,7645	43,3
300	-0,1189	0,7605	43,2
400	-0,3497	0,4470	30,9
500	-0,4880	0,3251	24,5
600	-0,6325	0,2331	18,9
700	-0,6617	0,2179	17,9
800	-0,7313	0,1856	15,7
900	-0,7773	0,1670	14,3
1000	-0,8205	0,1512	13,1
1100	-0,8469	0,1423	12,5
1200	-0,8862	0,1300	11,5
1300	-0,9161	0,1213	10,8
1400	-0,9333	0,1166	10,4
1500	-0,9420	0,1143	10,3

Der vorliegende Wert liegt somit deutlich höher als der über die Hydrolysewärme ermittelte und steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem Wert von LEERMAKERS und RAMSPERGER.

Daß sich dieser Unterschied in den Bildungswärmern des Methylnitrits ganz erheblich auf die rechnerisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten der Isomerisierungsreaktion



auswirkt, zeigen die neu berechneten, in Tab. 4 aufgeführten Werte. Auch bei Berücksichtigung der Unsicherheit der ermittelten Bildungswärme folgt, daß der Gehalt an Methylnitrit im Gleichgewichtsgemisch merklich niedriger liegt.

Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Metallhydriden

Von

W. SPALTHOFF*

Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18. Februar 1961)

Zusammenfassung

Mit einem Breite-Linien-Apparat, dessen Dauermagnet 6007 Gauss lieferte, wurde die Linienbreite und Verschiebung der Protonenresonanz in den pulverförmigen Hydriden $ThH_{3,50}$, UH_3 , $TiH_{1,98}$, $ZrH_{1,40}$, $TaH_{0,66}$ und $PdH_{0,63}$ im Temperaturbereich von -190 bis $+300^\circ C$ untersucht.

Aus den Linienbreiten werden die Aufenthaltszeiten des Wasserstoffs auf den Hydridgitterplätzen berechnet. Die gefundene Aktivierungsenergie für den Platzwechsel des Wasserstoffs liegt zwischen 2,4 (Palladiumhydrid) und 12,2 kcal/Mol (Zirkonhydrid).

Die bei dem paramagnetischen Uranhydrid gefundene Resonanzverschiebung beträgt bis zu 100 Gauss. Sie befolgt das CURIE-WEISSSCHE Gesetz und wird auf eine bruchteilige Besetzung (2,57%) der $1s$ -Bahn des Wasserstoffs mit einem ungepaarten Elektron zurückgeführt. Die bei den übrigen Hydriden gefundenen Resonanzverschiebungen liegen unter 1,5 Gauss.

A. Einleitung

Der Zustand des Wasserstoffs in den Hydriden der Übergangsmetalle ist sehr unterschiedlich und noch wenig geklärt. SMITH¹ gibt einen Überblick über die Arbeiten bis 1946. Die Ergebnisse neuerer Untersuchungen sind in einem Bericht von LIBOWITZ² zusammengefaßt.

* Jetzt Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt, Geesthacht/Elbe.

¹ D. P. SMITH, "Hydrogen in Metals" (Univers. of Chicago Press, 1948).

² G. G. LIBOWITZ, J. nucl. Mat. **2** (1960) 1.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Protonenresonanz in den Hydriden des *Th*, *U*, *Ti*, *Zr*, *Ta* und *Pd* untersucht*. Diese Metalle nehmen große Mengen Wasserstoff unter exothermer Reaktion atomar auf. Nach anfänglicher Gitteraufweitung des Metalls bilden sich dabei mit höherem Wasserstoffgehalt definierte Hydridphasen mit angenähert ganzzahligem Verhältnis *H:Me*. Der zumeist vorhandene Wasserstoffunderschub beruht auf Wasserstoffleerstellen. Die Wasserstoffatome sind nur locker an ihre Gitterplätze gebunden und haben z. B. im Palladiumhydrid schon bei Zimmertemperatur eine flüssigkeitsähnliche Beweglichkeit. Aus der Linienbreite der Protonenresonanz kann die Aufenthaltszeit eines Wasserstoffatoms an seinem Gitterplatz ermittelt werden. Außerdem können aus der Linienverschiebung gewisse Aussagen über die Elektronenverteilung im Hydridgitter gewonnen werden.

B. Meßverfahren

Mit einem Kernresonanzspektrometer üblicher Bauart wurde die Breite und Verschiebung der Protonenlinie in den Hydriden der oben genannten Metalle im Temperaturbereich von -190 bis $+300^{\circ}\text{C}$ untersucht. Der benutzte Dauermagnet ist in einer früheren Arbeit beschrieben³. Die Feldstärke betrug 6007 Gauss. Die Feldinhomogenität über das Probenvolumen war 0,012 Gauss. Die Resonanzen wurden mit einem Autodyndetektor und einem nachgeschalteten Schmalbandverstärker und phasenempfindlichen Gleichrichter ausgemessen. Der Detektor ist von GUTOWSKY, MEYER und MC CLURE⁴ beschrieben; in der Gleichrichterstufe wurde die Schaltung von SCHUSTER⁵ verwendet. Das Magnetfeld wurde gewöhnlich mit 60 Hz und bei besonders schmalen Linien mit 30 Hz moduliert. Mit einer quarzgesteuerten Kurzwellen-Steuерstufe wurde die Schwingungsfrequenz des Autodyn-detektors gemessen und ihre Konstanz überwacht**.

* Eine Einführung in das Gebiet der magnetischen Kernresonanz findet sich bei A. LÖSCHE, „Kerninduktion“ (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957).

** Weitere Einzelheiten des elektronischen Teils des Spektrometers sind bei H. G. HERTZ und W. SPALTHOFF, ROHDE & SCHWARZ-Mitteilungen, Heft 12, S. 292 (1959), R. Oldenbourg, München beschrieben.

³ H. G. HERTZ und W. SPALTHOFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 1096.

⁴ H. S. GUTOWSKY, L. H. MEYER and R. E. MC CLURE, Rev. sci. Instruments **24** (1953) 644.

⁵ N. A. SCHUSTER, Rev. sci. Instruments **22** (1951) 254.

Die Meßspule bestand aus 1,5 mm starkem, versilbertem Kupferdraht; sie hatte 8 Windungen bei einem Innendurchmesser von 10,5 mm und einer Höhe von 18 mm. Die Hydridproben waren in Hartglasrohre eingeschmolzen. Um den Einfluß des Hauteffektes zu unterdrücken, der Linienverschiebungen und -verformungen hervorruft kann, wurde für die Messungen feinpulvriges Hydrid verwendet, das außerdem zur Verbesserung des Q -Wertes der Meßspule mit Teflonpulver verdünnt war. Die Proben wurden mit einer von GUTOWSKY, MEYER und McCCLURE⁴ angegebenen Thermostatzelle auf der mit einem Thermoelement gemessenen Versuchstemperatur gehalten.

Das Meßverfahren lieferte als Endergebnis die von einem Linienbeschreiber registrierte erste Ableitung der Absorptionskurve nach der Feldstärke. Unter der Linienbreite ΔH wird im folgenden der Abstand der Extrempunkte der registrierten Kurve verstanden. Für die Messung der Verschiebung δH der Hydridlinien wurde die Fluorlinie des beigemischten Teflonpulvers als Nullmarke benutzt. Diese besonders in der hochauflösenden Kernresonanz-Spektroskopie häufig benutzte Methode des „inneren Standards“ soll kurz erläutert werden:

Die Lage des Schwerpunktes einer Absorptionslinie ist durch die Resonanzbedingung $v = \gamma/2\pi \cdot \overline{H_{eff}}$ festgelegt (γ = gyromagnetisches Verhältnis der untersuchten Kerne). $\overline{H_{eff}}$ ist das am Ort der untersuchten Kerne wirksame Magnetfeld (gemittelt über alle untersuchten Kerne) und setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$\overline{H_{eff}} = H_a + h_1 + \overline{h_2}. \quad (1)$$

H_a ist das von außen mit Hilfe des Magneten angelegte Feld. Diesem ist das durch die makroskopische Entmagnetisierung bedingte Zusatzfeld $h_1 = \text{const} \cdot z \cdot H_a$ überlagert (z = Suszeptibilität der Probe; const = geometrischer Faktor). Bei paramagnetischen Substanzen kann h_1 einige Gauss erreichen. Der für den Bindungszustand der untersuchten Atome charakteristische und daher besonders interessierende Anteil $\overline{h_2}$ enthält den Feldbeitrag der Nachbarkerne und -elektronen, die in den LORENTZ-Kugeln um die untersuchten Kerne enthalten sind. $\overline{h_2}$ ist der Mittelwert über alle untersuchten Kerne und soll als Resonanzverschiebung bezeichnet werden (auf weitere Einzelheiten wird auf S. 267 eingegangen). Bei der Verwendung eines inneren Standards sind nun die Bezugskerne demselben äußeren Feld und derselben Entmagnetisierung wie die zu untersuchenden Kerne ausgesetzt, $H_a + h_1$ wird dadurch eliminiert, und es kann die Differenz der

Resonanzverschiebungen beider Kerngruppen unmittelbar gemessen werden.

Gewöhnlich wird einer Substanz, deren Protonenresonanz beispielsweise untersucht werden soll, eine ebenfalls Protonen enthaltende Verbindung als innerer Standard beigemischt. Wegen der auftretenden Linienbreiten hätten sich dabei bei den Hydriduntersuchungen die Absorptionslinie des Hydridwasserstoffs und die Protonenlinie einer Bezugssubstanz (z.B. Plexiglas) überlagert. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde die Fluorresonanz, die etwa 1,5 MHz von der Protonenresonanz entfernt ist, als Nullmarke verwendet.

Zunächst wurde das Verhältnis der Resonanzfrequenzen des Protons und Fluorkerns an einer Eichprobe, die ein Gemisch von Plexiglas- und Teflonpulver enthielt, bestimmt:

$$\alpha = \nu'_{Pl}/\nu'_{Te} = 1,062\,901 \pm 0,000\,003.$$

ν'_{Pl} , ν'_{Te} = gemessene Resonanzfrequenzen von Plexiglas und Teflon. α wurde sehr sorgfältig bei Zimmertemperatur und am Sauerstoffsiedepunkt gemessen und erwies sich als temperaturunabhängig.

Bei den Messungen an den Hydridproben wurden die Hydrid- und die Teflonlinie mehrmals unmittelbar nacheinander durchfahren. Daraus ergab sich die Resonanzverschiebung des Hydridwasserstoffs, bezogen auf den Wasserstoff im Plexiglas:

$$\delta H(T) = \overline{h_2(T)}_{Hy} - \overline{h_2}_{Pl} = 2\pi/\gamma_P \cdot (\nu_{Hy} - \alpha \nu_{Te}). \quad (2)$$

γ_P = gyromagnetisches Verhältnis des Protons; ν_{Hy} , ν_{Te} = gemessene Resonanzfrequenzen von Hydrid und Teflon (Ableitung im Anhang). Die Resonanzverschiebung des Plexiglases $\overline{h_2}_{Pl}$ ist temperaturunabhängig und enthält nur den Beitrag der chemischen Verschiebung (vgl. S. 267).

Bei der Untersuchung flüssiger Phasen ist die Verwendung eines inneren Standards zur Ausschaltung des Entmagnetisierungseinflusses unbedenklich. Die Benutzung des Teflonpulvers unterscheidet sich davon insofern, als die Versuchs- und Eichsubstanz nicht molekular miteinander durchmischt sind (der Korndurchmesser des Teflonpulvers betrug etwa 50 μ , die Hydridpulver waren feiner). Das Meßverfahren wurde daher an einer Substanz geprüft, die auf Grund ihres Paramagnetismus eine erhebliche Entmagnetisierung aufweist. Das hierzu verwendete $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ -Pulver hat unter anderem eine schmale Linie, die wahrscheinlich den NH_4 -Protonen zuzuordnen ist.

Zunächst wurde die Resonanzverschiebung dieser NH_4 -Linie nach dem in dieser Arbeit benutzten und oben beschriebenen Verfahren, d.h. unter Benutzung von Teflon als innerem Standard, gemessen. Zur Kontrolle wurde in einer zweiten Meßreihe die Ablage der NH_4 -Linie gegenüber kompaktem Plexiglas als äußerem Standard gemessen, wobei das Sulfat mit einem diamagnetischen Pulver schrittweise verdünnt war und die Entmagnetisierung durch die Extrapolation auf unendliche Verdünnung eliminiert wurde. Beide Messungen lieferten das gleiche Ergebnis (Resonanzverschiebung der NH_4 -Linie gegenüber Plexiglas ist Null).

C. Herstellung der Proben

Die Hydride wurden durch Synthese aus den Elementen hergestellt. Die Metalle wurden in Pulverform bei $400^\circ C$ einige Stunden im Vakuum ausgeheizt und während der Abkühlung mit einer volumenometrisch bestimmten Menge Wasserstoff, der über Uranhydrid gereinigt war, hydriert*. Anschließend wurde das Hydrid mit Teflonpulver, das vorher bei $300^\circ C$ ausgeheizt wurde, unter Wasserstoffatmosphäre im Volumenverhältnis 1:1 gemischt.

Beim Uran wurde vom kompakten Metall ausgegangen ($99,9\%$ U), die Pulverform entstand durch mehrfaches Hydrieren und Dehydrieren. Für die übrigen Metallpulver wurden käufliche Präparate verwendet: *Th* pulv. 99% und *Ta* pulv. reinst, Schuchardt, München; *Zr* pulv. 98% und *Ti* pulv. 99% , Fluka A.G., Buchs, Schweiz; *Pd*-Mohr, Arcocoemie, Berlin.

D. Ergebnisse

Tab. 1 enthält die gemessenen Linienbreiten und Resonanzverschiebungen. Die Feldinhomogenität über das Probenvolumen ist durch Abzug von 0,012 Gauss berücksichtigt. Die Verschiebungen sind nach Gl. (2) berechnet; ein positives δH entspricht demnach einer Vergrößerung des Feldes am Kernort. In Abb. 1 sind die gemessenen Linienbreiten graphisch dargestellt.

Eine vollständige Deutung der Meßergebnisse erscheint noch nicht möglich. Während sich die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten theoretisch erfassen lässt, kann bezüglich der Resonanzverschiebung in

* Das α -*UH₃* wurde durch langsames Hydrieren bei etwa $-80^\circ C$ hergestellt. Röntgenuntersuchungen an Proben, die auf diese Weise hergestellt wurden zeigten keine β -*UH₃*-Linien mehr.

Tabelle 1. Gemessene Linienbreiten ΔH und Resonanzverschiebungen δH des Hydridwasserstoffs (in Gauss) in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C)

Temp.	ΔH	Temp.	δH	Temp.	ΔH	Temp.	δH
$ThH_{3,50}$				$\alpha-UH_3$			
-174	14,3	-178	-0,63	-56	30,3	-66	+59,0
-109	14,2	-123	-0,40	-35	21,2	-56	+44,0
-62	13,7	-72	+0,02	+2	16,5	-35	+29,0
-27	10,9	-28	-0,01	+25	15,6	+2	+17,7
+20	3,2	+25	+0,02			+25	+14,5
+69	0,81	+160	0,00				
+145	0,142			$ZrH_{1,40}$			
+223	0,080			-172	11,1	-176	-0,85
$\beta-UH_3$				+25	11,0	-132	-0,60
-73	63,5	-73	+93	+126	10,9	-74	-0,45
-65	40,7	-65	+65,5	+186	10,5	-36	-0,30
-61	33,4	-61	+58,5	+226	9,6	+25	-0,30
-49	24,4	-49	+41,5	+263	8,3	+95	-0,25
+2	16,8	+2	+19,3	+299	3,6	+228	-0,30
+25	16,3	+25	+15,2			+294	-0,30
+54	15,2	+54	+12,0	$TaH_{0,66}$			
+78	14,4	+80	+9,9	-179	9,0	-178	-0,70
+108	13,5	+151	+6,8	-152	8,4	-163	-0,65
+131	9,9	+236	+5,15	-124	5,2	-136	-0,40
+151	8,0	+272	+4,60	-98	1,6	-107	-0,29
+174	5,5	+296	+4,35	-74	0,60	-89	-0,17
+196	3,9			-34	0,22	-44	-0,04
+236	2,3			+25	0,21	-19	-0,10
+272	1,8			+123	0,15	+25	-0,06
+296	1,4			+236	0,14	+142	-0,04
						+296	+0,01
$TiH_{1,93}$				$PdH_{0,63}$			
-190	11,8	-192	-1,55	-192	9,0	-192	-0,75
-82	11,6	-179	-1,15				
+25	11,5	-157	-0,95	-178	8,1	-178	-0,45
+52	11,1	-76	-1,00	-160	4,7	-147	-0,09
+85	9,4	-63	-0,90	-137	1,0	-75	-0,01
+116	8,0	+2	-0,85	-102	0,16	-52	+0,17
+173	3,5	+55	-0,60	-66	0,040	+2	+0,13
+219	2,1	+109	-0,70	+2	0,026	+25	+0,15
+256	1,6	+140	-0,60	+25	0,010	+60	+0,12
				+253	-0,45		
				+304	-0,65		

einigen Hydriden keine sichere Aussage gemacht werden. Die folgenden Überlegungen beschränken sich auf Protonenresonanzen. Wegen der Spinquantenzahl $1/2$ des Protons entfallen hier Quadrupoleinflüsse.

Linienbreite. Die Verbreiterung einer Resonanzlinie tritt immer dann auf, wenn entweder die Protonen auf Grund von Relaxationseinflüssen nur kurzzeitig in einem Spinzustand verharren können (Lebensdauerverbreiterung) oder wenn die einzelnen Protonen genügend lange

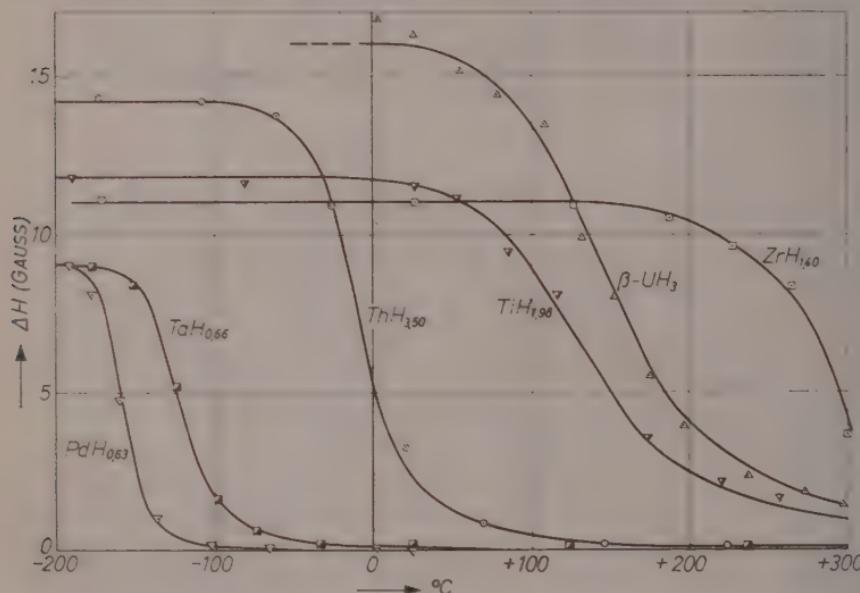


Abb. 1. Linienbreite der Protonenresonanz in Metallhydiden in Abhängigkeit von der Temperatur. Punkte gemessen, Kurven berechnet

unterschiedlichen Magnetfeldern, die z.B. von benachbarten Kerndipolen herrühren können, ausgesetzt sind (statische Linienverbreiterung). Als „genügend lange“ gilt dabei eine Zeit, die vergleichbar mit der reziproken statischen Linienbreite (im Frequenzmaß gemessen) ist.

Bei Protonenresonanzuntersuchungen an Festkörpern findet man normalerweise bei genügendem Abstand vom Schmelzpunkt temperaturabhängige Linienbreiten von mehreren Gauss, die durch die statische Wechselwirkung der magnetischen Kerndipole hervorgerufen sind. Die Verschmälerung der hier untersuchten Hydridlinien mit steigender Temperatur ist auf die zunehmende Beweglichkeit des Wasserstoffs im Hydridgitter zurückzuführen. Auf den Vorgang lässt

sich die Theorie der Relaxation in Flüssigkeiten von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND⁶ anwenden:

$$\frac{1}{T_1} = C \left(\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{2\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right), \quad (3)$$

$$\left(\frac{1}{T_2'} \right)^2 = \frac{3}{\pi} C \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2\tau}{T_2'}. \quad (4)$$

T_1 = Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit; T_2' = Spin-Relaxationszeit; $\omega = 2\pi\nu$, ν = Resonanzfrequenz (25,6 MHz); τ = Korrelationszeit, sie entspricht hier ungefähr der Aufenthaltszeit des Wasserstoffs an einem Gitterplatz. Die resultierende Breite der Absorptionslinie (Wendpunktsabstand) ist

$$\Delta H = \frac{b}{\gamma_P T_2} = \frac{b}{\gamma_P} \left(\frac{a}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \right). \quad (5)$$

γ_P = gyromagnetisches Verhältnis des Protons; T_2 = transversale Relaxationszeit; a und $b \approx 1$ (abhängig von der speziellen Linienform).

Aus der gemessenen Linienbreite ΔH können mit Hilfe der Gl. (3) bis (5) die Korrelationszeit τ und die Relaxationszeiten T_1 und T_2 berechnet werden. Die Konstante C wird dabei durch den Grenzwert der Linienbreite bei tiefer Temperatur ΔH_0 , die sogenannte statische Linienbreite, bestimmt:

$$C = \frac{2}{3} \left(\frac{\gamma_P \Delta H_0}{ab} \right)^2.$$

In Abb. 2 sind die aus den Meßwerten berechneten Korrelationszeiten logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Für a und b sind die für eine LORENTZ-Form der Absorptionslinie gültigen Werte 1 und 1,15 eingesetzt*. Die Punkte in Abb. 2 liegen annähernd auf Geraden entsprechend der Beziehung

$$1/\tau = 1/\tau_0 \exp(-E/RT). \quad (6)$$

E = Aktivierungsenergie für den Platzwechsel des Wasserstoffs; $1/\tau_0$ = Frequenzfaktor.

* Für eine GAUSS-Kurve sind die entsprechenden Werte $\sqrt{2}/\pi$ und $\sqrt{2}\pi$. Die Formen der untersuchten Hydridlinien lagen zwischen einer LORENTZ- und einer GAUSS-Form. Die spezielle Wahl der a - und b -Werte ist hier belanglos, da das benutzte Modell ohnehin Vereinfachungen enthält.

⁶ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL and R. V. POUND, Physic. Rev. 73 (1948) 679.

Die Ergebnisse für die einzelnen Hydride sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Bei der Übergangstemperatur ϑ hat die Platzwechselhäufigkeit des Wasserstoffs soweit zugenommen, daß die gemessene Linienbreite nur noch die Hälfte der statischen Linienbreite beträgt. Die Aufenthaltszeit des Wasserstoffs an einem Gitterplatz beträgt dann noch etwa $2 \cdot 10^{-6}$ sec. Die in Abb. 1 ausgezogenen Kurven für die Linienbreite ΔH sind mit den Werten der Tab. 2 und den Gl. (3) bis (6) berechnet. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist gut und spricht für die Verwendbarkeit des benutzten Modells.

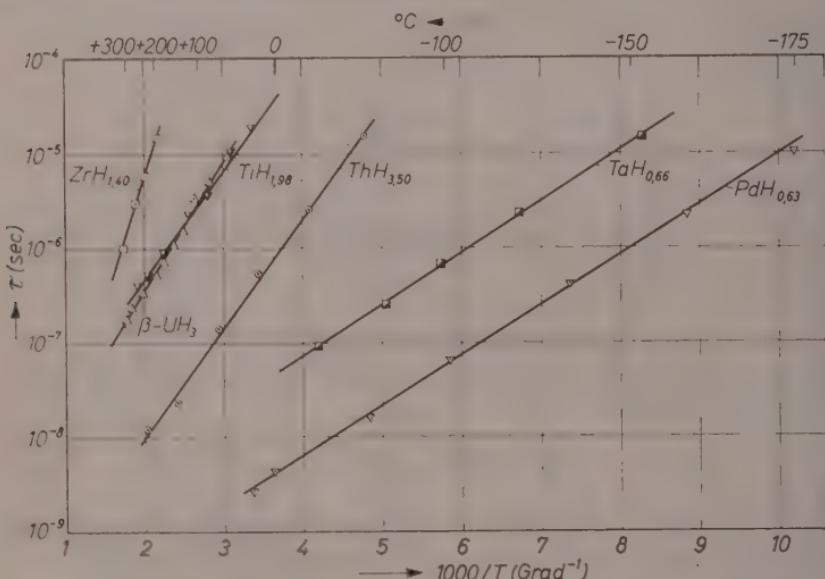


Abb. 2. Korrelationszeit des Wasserstoffs in Metallhydriden in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Punkte sind aus den gemessenen Linienbreiten berechnet.

Beim Uranhydrid tritt in beiden Phasen bei tiefen Temperaturen eine starke zusätzliche Linienverbreiterung auf, die darauf hinweist, daß hier neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter Kerne der Einfluß ungepaarter Elektronen zu berücksichtigen ist. Beide UH_3 -Phasen sind paramagnetisch und befolgen angenähert das CURIE-WEISSsche Gesetz $\chi = \frac{C}{T-\vartheta}$ mit der WEISS-Konstanten $\vartheta \approx 180^\circ K$. Die statische Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit ungepaarten Elektronen läßt Keruresonanzlinien erwarten, die auf das Tausendfache verbreitert sind. Durch den raschen Elektronenaustausch wird dies

Tabelle 2. Ergebnisse der Linienbreiteuntersuchungen. E = Aktivierungsenergie für den Platzwechsel des Wasserstoffs; $1\tau_0$ = Frequenzfaktor; ΔH_0 = statische Linienbreite; ϑ = Übergangstemperatur

System	E (keal Mol)	$1\tau_0$ (sec^{-1})	ΔH_0 (GAUSS)	ϑ ($^{\circ}\text{C}$)	Zusammensetzung
<i>Th-H</i>	$5,3 \pm 0,5$	$2,1 \cdot 10^{10}$	14,2	— 9	<i>ThH_{3,50}</i>
<i>U-H</i>	$6,1 \pm 0,8$	$1,3 \cdot 10^9$	16,0	+150	$\beta\text{-UH}_3$
<i>Ti-H</i>	$5,8 \pm 0,8$	$6,7 \cdot 10^8$	11,6	+135	<i>TiH_{1,98}</i>
<i>Zr-H</i>	$12,2 \pm 1,5$	$3,8 \cdot 10^{10}$	11,0	+290	<i>ZrH_{1,40}</i>
<i>Ta-H</i>	$2,5 \pm 0,3$	$2,3 \cdot 10^9$	9,0	-122	<i>TaH_{0,66}</i>
<i>Pd-H</i>	$2,4 \pm 0,3$	$3,2 \cdot 10^9$	9,0	-158	<i>PdH_{0,63}</i>

Linienverbreiterung aber zum großen Teil aufgehoben (Austauschverschmälerung), und es resultiert die Linienbreite⁷

$$\Delta H = \gamma_P \Delta H_0^2 / 2 \pi r_a. \quad (7)$$

γ_P = gyromagnetisches Verhältnis des Protons; ΔH_0 = statische Linienbreite (ohne Austauschverschmälerung); Austauschfrequenz $r_a = J[S(S+1)]^{1/2}/h \simeq 2,4 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$ (das Austauschintegral J kann aus der WEISS-Konstanten berechnet werden). Gl. (7) liefert für das Uranhydrid eine temperaturunabhängige Linienverbreiterung, die unter einem Gauss liegt und in dem hier untersuchten Temperaturbereich gegenüber der Linienverbreiterung durch die Wechselwirkung mit den Kerndipolen vernachlässigt werden kann. Bei Annäherung an den CURIE-Punkt werden aber offensichtlich Nahordnungseffekte wirksam, die zu der starken Zunahme der Linienbreite führen. Relaxationszeitmessungen könnten hier weiteren Aufschluß geben.

Resonanzverschiebung. Die durch Gl. (1) eingeführte Resonanzverschiebung \bar{h}_2 berücksichtigt das magnetische Zusatzfeld, das Kerne und Elektronen erzeugen, die in den LORENTZ-Kugeln um die untersuchten Kerne enthalten sind.

Soweit es sich, wie in dieser Arbeit, um die Untersuchung von polykristallinen Proben handelt, liefern die Kerne mit ihren permanenten Dipolmomenten keinen Beitrag zu \bar{h}_2 . Dies beruht darauf, daß das von einem Nachbarkern am Ort eines untersuchten Kerns erzeugte Magnetfeld proportional zu $(1 - 3 \cos^2 \varphi)$ ist und dieser Ausdruck bei Mittelung über die Einheitskugel verschwindet (φ ist der Winkel

⁷ P. W. ANDERSON and P. R. WEISS, Revs. mod. Physics **25** (1953) 269.

zwischen dem äußeren Magnetfeld und der Verbindungsgeraden vom untersuchten Kern zum Nachbarkern).

Elektronen können auf verschiedene Weise ein Zusatzfeld bewirken, das jeweils proportional zum äußeren Feld ist:

a) Chemische Verschiebung. Sie röhrt von Elektronenströmen her, die in der Elektronenhülle der untersuchten Kerne und ihrer Nachbarn durch das Anlegen des äußeren Feldes induziert werden. Die Größe der Verschiebung wächst mit der Ladungszahl der untersuchten Kerne. Bei Protonenresonanzen sind die Unterschiede in den zu erwartenden chemischen Verschiebungen so klein (maximal etwa 0,05 Gauss bei einem äußeren Feld von 6000 Gauss), daß sie bei Festkörperuntersuchungen wegen der auftretenden Linienbreiten im allgemeinen nicht nachweisbar sind.

Zusätzlich zu dieser mit dem Diamagnetismus zusammenhängenden Verschiebung können bei paramagnetischen Stoffen erheblich größere Resonanzverschiebungen auftreten, wenn die Wellenfunktion ungepaarter Elektronen am Ort der untersuchten Kerne einen endlichen Wert hat. Bei kubischer Symmetrie der ψ -Funktionen in der Umgebung der untersuchten Kerne (wie sie bei Protonen immer angenommen werden kann) beträgt die durch Hyperfeinwechselwirkung eines Kerns mit einem ungepaarten Elektron erzeugte Verschiebung

$$h_2 = 8\pi/3 \cdot \mu |\psi(0)|^2. \quad (8)$$

$\psi(0)$ ist die Amplitude der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons am Kernort und μ sein magnetisches Moment. Der Effekt führt zu zwei weiteren Verschiebungstypen:

b) KNIGHT-Verschiebung in Stoffen mit metallischer Leitfähigkeit. Hier rufen die ungepaarten Leitungselektronen an der Fermioberfläche das Zusatzfeld am Kernort hervor. Die Verschiebung ist normalerweise positiv*. Von TOWNES, HERRING und KNIGHT⁸ werden Formeln für h_2 , die aus Gl. (8) hervorgehen, angegeben.

c) Verschiebung durch indirekte Hyperfeinwechselwirkung. Sie tritt in Stoffen auf, die außer den Atomen, deren Kernresonanz untersucht wird, noch dazu benachbarte Atome mit ungepaarten Hüllen-

* In einigen Fällen wurden auch negative KNIGHT-Verschiebungen gefunden, z.B. bei der *Na*- und *Tl*-Resonanz in *NaTl*-Legierungen [vgl. N. BLOEMBERGEN und T. J. ROWLAND, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 731].

⁸ C. H. TOWNES, C. HERRING and W. D. KNIGHT, *Physic. Rev.* 77 (1950) 852.

elektronen enthalten. Bedingt durch die chemische Bindung zu den Nachbaratomen, können an den untersuchten Kernen ungepaarte Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben und durch ihre Hyperfeinwechselwirkung — je nachdem ob sie sich parallel oder antiparallel zu den ungepaarten Elektronen der Nachbaratome ausrichten — eine positive oder negative Resonanzverschiebung hervorrufen. Diese Art der Verschiebung wurde von SHULMAN und JACCARINO⁹ an der Fluorresonanz im festen MnF_2 aufgefunden.

Beim Uranhydrid liegt der Verschiebungstyp *c* vor. Die gemessenen positiven Resonanzverschiebungen lassen sich sowohl beim α - UH_3 als auch beim β - UH_3 unter Benutzung der Gl. (8) wiedergeben, wenn man annimmt, daß die $1s$ -Bahn des Wasserstoffs zu $\alpha = 2,57\%$ mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist, das sich parallel zu den ungepaarten Hüllenelektronen am Uran ausrichtet. Unter Zugrundelegung des CURIE-WEISSschen Gesetzes ist das magnetische Moment des Elektrons, gemittelt über alle H -Atome: $\bar{\mu} = (2\mu_B)^2 \cdot s(s+1) \cdot H / 3k(T-\theta)$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte am Kern ist $|\psi(0)|^2 = \alpha |\psi_{1s}(0)|^2 = \alpha / \pi a_0^3$. Daraus ergibt sich für die Resonanzverschiebung:

$$\overline{h}_2 = \frac{8\alpha\mu_B^2 H}{3a_0^3 k(T-\theta)}. \quad (9)$$

μ_B = BOHRsches Magneton, a_0 = BOHRscher Radius, k = BOLTZMANN-Konstante, äußeres Feld $H = 6007$ Gauss. In Abb. 3 sind die Meßwerte und die nach Gl. (9) berechneten Kurven aufgetragen. Als WEISS-Konstante ergibt sich für das α - UH_3 $\theta = 178 \pm 2^\circ K$ und für das β - UH_3 $\theta = 182 \pm 2^\circ K$.

Nach Röntgenuntersuchungen bilden die Uranatome im β - UH_3 die kubische β -Wolframstruktur mit der Gitterkonstanten $a = 6,631 \text{ \AA}^{10}$ und in der Tieftemperaturphase, dem α - UH_3 , ein kubisch raumzentriertes Gitter mit $a = 4,155 \text{ \AA}^{11}$. Die Lage der H -Atome im β - UH_3 wurde durch Neutronenbeugung bestimmt¹². Sie besetzen danach die Tetraederlücken, wobei jedes H -Atom von vier gleichweit entfernten Metallatomen umgeben ist. Dieselbe Art des Einbaus der H -Atome wird für die α -Phase angenommen¹¹, da sich auf diese Weise für beide

⁹ R. G. SHULMAN and V. JACCARINO, Physic. Rev. **103** (1956) 1126; **108** (1957) 1219.

¹⁰ R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 1719.

¹¹ R. N. R. MULFORD, F. H. ELLINGER and W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 297.

¹² R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 4172.

Phasen ein nahezu gleicher $U-H$ -Abstand von 2,32 Å ergibt. Der Befund, daß die nach Gl. (9) berechneten α -Werte für beide Phasen gleich sind, kann als experimentelle Bestätigung der obigen Annahme gelten. Auch die WEISS-Konstanten der beiden Phasen unterscheiden sich kaum. Angesichts der sehr unterschiedlichen Gruppierung der

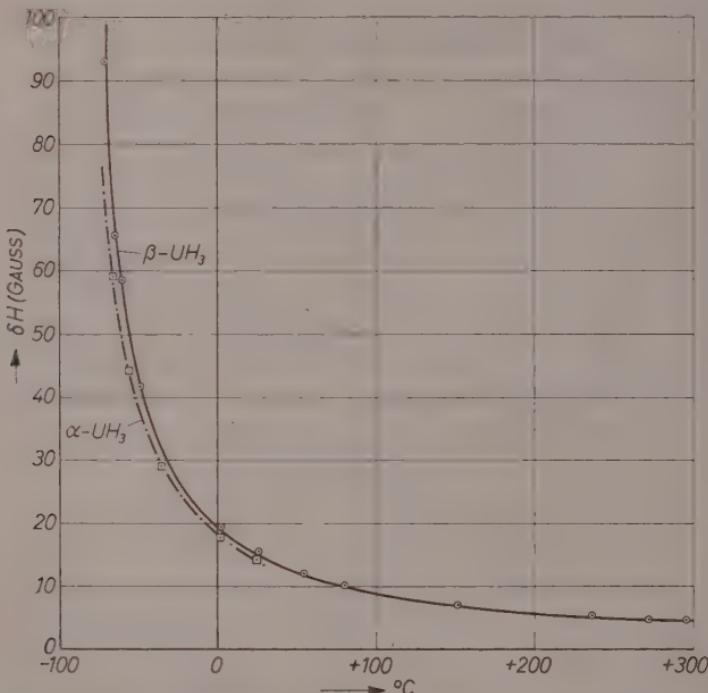


Abb. 3. Resonanzverschiebung der Protonenlinie im Uranhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur (äußeres Feld 6007 Gauß). Punkte gemessen, Kurven berechnet

Uranatome in den beiden Phasen spricht dies dafür, daß die Austauschwechselwirkung der ungepaarten Elektronen im UH_3 über die $U-H$ -Bindungen verläuft.

Suszeptibilitätsmessungen am $\beta\text{-UH}_3$ liefern als WEISS-Konstante (paramagnetische CURIE-Temperatur) $\theta = 173 \pm 2^\circ\text{K}$ ¹³. Der Unterschied gegenüber dem Ergebnis dieser Arbeit liegt außerhalb der Fehlergrenzen und beruht vermutlich darauf, daß die Suszeptibilität des UH_3 durch temperaturabhängige Bahndrehimpulsanteile der am

¹³ S. T. LIN and A. R. KAUFMANN, Physical. Rev. **102** (1956) 640; dort weitere Zitate.

Uran befindlichen ungepaarten Elektronen mitbestimmt wird. Die gemessene χ_1/T -Kurve ist daher leicht gekrümmt und liefert kein eindeutiges θ .

Die Messungen an den übrigen Hydriden (siehe Abb. 4) liefern wesentlich geringere Resonanzverschiebungen als beim Uranhydrid. Im $ThH_{3.50}$ und $TaH_{0.66}$ verschwindet die Resonanzverschiebung oberhalb $-80^\circ C$, im $TiH_{1.98}$ und $ZrH_{1.40}$ nimmt sie oberhalb dieser Temperatur die angenähert konstanten Werte $\delta H/H = -(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$

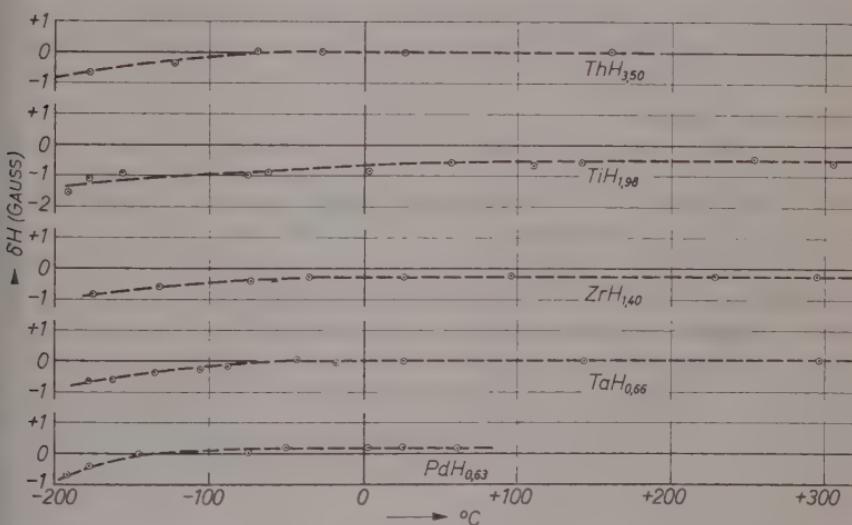


Abb. 4. Resonanzverschiebung der Protonenlinie in Metallhydriden in Abhängigkeit von der Temperatur (äußeres Feld 6007 Gauß). Punkte gemessen

bzw. $\delta H/H = -(0.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ an. Die geringe Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten von Titan¹⁴ und Zirkonhydrid¹⁵ läßt vermuten, daß die Resonanzverschiebung in diesen beiden Hydriden, ähnlich wie beim Uranhydrid, auf einer indirekten Hyperfeinwechselwirkung beruht. Das negative Vorzeichen der Verschiebung zeigt an, daß der Mechanismus der Wechselwirkung anders als beim UH_3 ist. Weitere Aussagen erscheinen verfrüht. Auch der bei tiefer Temperatur gefundene Übergang zu negativeren Verschiebungswerten ist ungeklärt.

¹⁴ W. TRZEBIATOWSKI und B. STALINSKI, Bull. Acad. Polon. Sci. 1 (1953) 131.

¹⁵ J. FITZWILLIAM, A. KAUFMANN and C. SQUIRE, J. chem. Physics 9 (1941)

Das untersuchte $PdH_{0,63}$ hat oberhalb -80°C eine temperaturunabhängige Resonanzverschiebung $\delta H/H = +(0,23 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$. Suszeptibilitätsmessungen zeigen, daß der durch ungepaarte Hüllelektronen verursachte Paramagnetismus in pulverförmigen Proben oberhalb $H/Pd \approx 0,55$ verschwindet¹. Es muß daher eine KNIGHT-Verschiebung vorliegen. Ein überschlägiger Vergleich mit der KNIGHT-Verschiebung in den Alkalimetallen (unter der Annahme, daß dort auf ein Metallatom ein Leitungselektron entfällt) ergibt, daß sich im Palladiumhydrid nur 0,07 Leitungselektronen am Wasserstoff befinden. Die mit der KNIGHT-Verschiebung gekoppelte Spin-Gitter-Relaxationszeit¹⁶

$$T_1 = \frac{2\mu_B^2}{\hbar k T \gamma_p^2 (\delta H/H)^2}$$

liegt in dem hier untersuchten Temperaturbereich bei einer Sekunde und liefert keinen merklichen Beitrag zur Linienbreite.

Die Gitterstrukturen der hier untersuchten Hydride sind durch Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen oder in Ausnahmefällen durch geometrische Überlegungen geklärt². Danach bilden die Metallatome kubische oder vereinzelt schwach tetragonale Gitter. Die Anordnung des Wasserstoffs in den verschiedenen Hydridgittern zeigt einen gewissen Zusammenhang mit den Ergebnissen der Linienbreite- und Resonanzverschiebungsmessungen, und es wird eine Gruppeneinteilung nahegelegt.

In der ersten Gruppe, die das Titan-, Zirkon- und Uranhydrid umfaßt, sitzt der Wasserstoff in den tetraedrischen Lücken des Metallgitters und ist jeweils von vier gleichweit entfernten Metallatomen umgeben. Nach LIBOWITZ und GIBB¹⁷ kann aus dem Ionenradius des Wasserstoffs in diesen Hydriden geschlossen werden, daß die $Me-H$ -Bindung Ionenanteile enthält, wobei der Wasserstoff negativ geladen ist. Die gemessenen Resonanzverschiebungen lassen auf zusätzliche kovalente Bindungsanteile schließen, die eine indirekte Hyperfeinwechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen am Metall und den Wasserstoffkernen ermöglichen. Der Wasserstoff ist in diesen Hydriden verhältnismäßig fest gebunden, der Platzwechsel setzt erst oberhalb $+100^{\circ}\text{C}$ merklich ein, und die Aktivierungsenergie liegt bei 6 kcal/Mol oder noch höher.

¹⁶ J. KORRINGA, Physica **16** (1950) 601.

¹⁷ G. G. LIBOWITZ and T. R. P. GIBB jr., J. physic. Chem. **60** (1956) 510.

Beim Palladium- und Tantalhydrid, die der zweiten Gruppe angehören, besetzt der Wasserstoff die oktaedrischen Lücken im Metallgitter und hat sechs Metallnachbarn. Zumindest beim Palladiumhydrid kann aus der KNIGHT-Verschiebung geschlossen werden, daß der Wasserstoff positiv geladen ist. Anzeichen für kovalente Bindungsanteile fehlen bei beiden Hydriden. Der Wasserstoff ist schon bei Zimmertemperatur äußerst beweglich, die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel liegt bei 2,5 kcal/Mol.

Das untersuchte Thoriumhydrid stellt einen Zwischentyp dar. Im Th_4H_{15} , das überwiegend vorlag, sitzt ein Teil der H-Atome in Tetraederlücken mit vier Metallnachbarn, die übrigen sind von drei Metallatomen umgeben¹⁸. Die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel ist ähnlich hoch wie in der ersten Gruppe, der Platzwechsel setzt aber schon bei tiefen Temperaturen ein. Die Resonanzverschiebung verschwindet wie in der zweiten Gruppe.

E. Auftreten einer zweiten Linie; Sättigungsverhalten

Mit Ausnahme des UH_3 wurde bei allen Hydriden eine schwächere zweite Linie beobachtet. Die Linie war auch bei tiefen Temperaturen schmal (1 bis 3 Gauß) und verschmolz oberhalb der Übergangstemperatur ϑ mit der Hauptlinie. Daß es sich dabei um zwei diskrete Linien handelte (und nicht um eine Einzellinie mit Struktur, wie sie bei Festkörpern häufig gefunden wird), wurde daraus geschlossen, daß die zweite Linie gegenüber der Hauptlinie — soweit diese eine Resonanzverschiebung aufwies — verschoben war. Es hatte den Anschein, daß die zweite Linie keine Resonanzverschiebung besaß. Der Anteil des Hydridwasserstoffs, der dieser Linie zuzuordnen war, betrug bis zu 10%; der Prozentsatz war für eine einzelne Probe nicht reproduzierbar, sondern von der jeweiligen thermischen Vorbehandlung abhängig. Es wird vermutet, daß in den Hydridproben eine zweite Phase mit größerer Wasserstoffbeweglichkeit existierte. Dabei kann gasförmiger oder oberflächenadsorbierter Wasserstoff als Ursache der zweiten Linie ausgeschlossen werden, da seine Menge zu gering ist. Für weitere Aussagen bedarf es eingehenderer Untersuchungen.

Die in Tab. 1 angegebenen Linienbreiten sind auf eine verschwindende Amplitude des hochfrequenten H_1 -Feldes in der Probe extrapoliert. Unterhalb der Übergangstemperatur ϑ änderte sich die

¹⁸ W. H. ZACHARIASEN, Acta Crystallogr. 6 (1953) 393.

Absorption einiger Hydride in Abhängigkeit von der H_1 -Amplitude so, daß die gemessenen Linienbreiten mit wachsender H_1 -Amplitude abnehmen*. Dieses scheinbar anormale Sättigungsverhalten hängt wahrscheinlich mit dem oben erwähnten Auftreten einer zweiten Linie zusammen, die der Hauptlinie überlagert ist. Wenn die zweite Linie keine so starke Sättigungsverbreiterung erleidet, tritt sie mit zunehmender H_1 -Amplitude stärker hervor und täuscht eine Linienbreitenabnahme der Hauptlinie vor.

F. Vergleich mit anderen Arbeiten

Neben einigen orientierenden Messungen¹⁹ wurde bisher die Protonenresonanz in Metallhydriden nur am System $Pd-H$ zwischen -60 und $+60^\circ C$ von NORBERG²⁰ eingehender untersucht. NORBERG benutzte für die Messungen massive, mit Wasserstoff beladene Palladiumdrähte. Die gefundene Resonanzverschiebung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Ergebnis dieser Arbeit überein. Es ist bemerkenswert, daß die mit Hilfe der Gln. (3) bis (5) berechenbaren Relaxationszeiten T_1 und T_2 ziemlich gut mit den von NORBERG mit der Sättigungs- und Spinechomethode experimentell ermittelten Zeiten übereinstimmen.

Aus kalorischen Messungen schließen NACE und ASTON²¹, daß im β -Palladiumhydrid bei tiefen Temperaturen die Konfiguration $Pd_7 \cdot PdH_4$ vorliegt, wobei an jedes achte Palladiumatom vier H -Atome in Tetraederform gebunden sind. Die bei $55^\circ K$ gefundene λ -Anomalie der spezifischen Wärme wird von diesen Autoren auf eine beginnende Rotation und der anschließend einsetzende Anstieg der c_p -Kurve auf die Dissoziation der PdH_4 -Komplexe zurückgeführt. Die Annahme einer inneren Rotation wird durch die Kernresonanzmessungen nicht bestätigt. Wie Untersuchungen an Ammoniumsalzen²² zeigen, macht sich eine innere Rotation schon unterhalb des λ -Punktes dadurch bemerkbar, daß die Linienbreite in einem engen Temperaturbereich auf einen Bruchteil der statischen Linienbreite abfällt. Demgegenüber hat

* Diese Erscheinung wird auch in dem zusammenfassenden Bericht von J. E. WERTZ, Chem. Reviews **55** (1956) 879 erwähnt.

¹⁹ M. A. GARSTENS, Physic. Rev. **79** (1950) 397, **81** (1951) 288; R. A. ORIANI, E. McCLEMENT and J. F. JUNGBLOOD, J. chem. Physics **27** (1957) 330; H. C. TORREY, Nuovo cimento, Suppl. zu **9**, Serie 10 (1958) 95.

²⁰ R. E. NORBERG, Physic. Rev. **86** (1952) 745.

²¹ D. M. NACE and J. G. ASTON, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 3619.

²² H. S. GUTOWSKY and G. E. PAKE, J. chem. Physics **16** (1948) 1164.

die Linienbreite des Palladiumhydrids noch bei 170 °K ihren statischen Wert (vgl. Abb. 1).

Zwischen der Korrelationszeit τ und dem Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs im Metallhydrid sollte ein einfacher Zusammenhang bestehen:

$$D = \alpha a^2 / \tau. \quad (11)$$

a = Gitterkonstante; $\alpha \approx 0,1$ (abhängig vom Gittertyp und Diffusionsmechanismus). Die so berechneten Diffusionskoeffizienten liegen um mehrere Zehnerpotenzen unter den experimentellen Ergebnissen (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3. Gemessene und nach Gl. (11) berechnete Diffusionskoeffizienten (in cm^2/sec)

System	D (gemessen)	D (berechnet)
Zr-H	$1,09 \cdot 10^{-3} \exp(-11400/RT)^{23}$	$9 \cdot 10^{-6} \exp(-12200/RT)$
Pd-H	$1,5 \cdot 10^{-2} \exp(-6800/RT)^{24}$	$5 \cdot 10^{-7} \exp(-2400/RT)$

Es ist zu berücksichtigen, daß die Diffusionskoeffizienten unter anderen Bedingungen, als sie bei den Kernresonanzmessungen herrschten, gemessen wurden, z.B. lag bei den Diffusionsmessungen ein Konzentrationsgefälle vor, zum Teil decken sich auch nicht die Temperaturbereiche. Trotzdem kann aus den großen Ablagen geschlossen werden, daß bei der Diffusion Mechanismen, die durch die Berechnung nach Gl. (11) nicht erfaßt werden, ausschlaggebend sind (z.B. Diffusion über Korngrenzen). Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit den gefundenen zweiten Linien (vgl. Abschnitt E), die ebenfalls auf Phasen mit größerer Wasserstoffbeweglichkeit innerhalb der Hydride schließen lassen.

Herrn Prof. Dr. E. WICKE möchte ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für sein förderndes Interesse danken.

Anhang

Es gilt die Resonanzbedingung $2\pi\nu = \gamma \overline{H_{eff}}$. ν = gemessene Resonanzfrequenz; γ = gyromagnetisches Verhältnis der untersuchten Kernsorte ($P \triangleq$ Proton, $F \triangleq$ Fluorkern). Das Magnetfeld am Kernort, gemittelt über alle untersuchten Kerne, ist $\overline{H_{eff}} = H_a + h_1 + \overline{h_2}$.

²³ E. A. GULBRANSEN und K. F. ANDREW, J. electrochem. Soc. **101** (1954) 560.

²⁴ R. M. BARRER, "Diffusion In and Through Solids" (Univ. Press Cambridge, England, 1941).

H_a = äußeres Magnetfeld; h_1 = Zusatzfeld durch Entmagnetisierung;
 \bar{h}_2 = Resonanzverschiebung.

Bei der Messung an einem Gemisch von Hydrid- und Teflonpulver sind die Resonanzfrequenzen:

$$\text{Hydrid: } \nu_{Hy} = (H_a + h_1 + \bar{h}_2) \gamma_P / 2\pi,$$

$$\text{Teflon: } \nu_{Te} = (H_a + h_1 + \bar{h}_2) \gamma_F / 2\pi.$$

Entsprechend gilt für die Messung an einem Gemisch von Plexiglas- und Teflonpulver:

$$\text{Plexiglas: } \nu_{Pl}' = (H_a' + h_1' + \bar{h}_2) \gamma_P / 2\pi,$$

$$\text{Teflon: } \nu_{Te}' = (H_a' + h_1' + \bar{h}_2) \gamma_F / 2\pi.$$

Durch Umrechnung ergibt sich aus den vier Gleichungen:

$$\frac{2\pi}{\gamma_P} \left(\nu_{Hy} - \frac{\nu_{Pl}'}{\nu_{Te}'} \nu_{Te} \right) = \bar{h}_2 \gamma_P - (\bar{h}_2 \gamma_P - \bar{h}_2 \gamma_F) \frac{(H_a + h_1) - (H_a' + h_1')}{H_a' + h_1' + \bar{h}_2}.$$

Der rechtsstehende Bruch ist $\ll 1$, das letzte Glied der Gleichung kann daher vernachlässigt werden, und es resultiert Gl. (2).

Kurze Mitteilungen

Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte bei der Fluoreszenzlösung

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 25. Juli 1961)

Unter Fluoreszenzlösung versteht man die reversible Erniedrigung der Fluoreszenzausbeute bei Zusatz sogenannter Löschstoffe. Der ihr zugrunde liegende molekulare Vorgang besteht in einer strahlungslosen, mit der Fluoreszenzemission konkurrierenden Desaktivierung der angeregten Moleküle des Fluoreszenzstoffs durch Moleküle des Löschstoffes, wobei die Anregungsenergie in thermische Energie umgewandelt wird. Bei den im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich fluoreszierenden Stoffen liegt dieser Energiebetrag zwischen 50 und 100 kcal/Mol. Da die *unmittelbare* Umwandlung eines so hohen Betrags an Elektronenanregungsenergie in thermische Energie sehr unwahrscheinlich ist und mit der Fluoreszenzemission nicht konkurrieren könnte, muß angenommen werden^{1,2,3}, daß die Energieumwandlung über Zwischenstufen erfolgt.

Mit der Absicht, solche bei der Fluoreszenzlösung zu erwartenden Zwischenprodukte in spektroskopisch nachweisbarer Menge zu erhalten und auf Grund ihres Absorptionsspektrums identifizieren zu können, haben wir mit einer zum Teil bereits beschriebenen⁴ Blitzlichtapparatur bei Zimmertemperatur Systeme untersucht, die als Fluoreszenzstoff Perylen und als Löschstoffe Anilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Triäthylamin oder Natriumjodid enthielten. Als Lösungsmittel wurden Acetonitril, Dimethylformamid, Benzol und Methylecyclohexan verwendet.

¹ J. FRANCK und H. LEVI, Z. physik. Chem., Abt. B **27** (1935) 409.

² E. BAUR, Z. physik. Chem., Abt. B **16** (1932) 465.

³ J. WEISS und H. FISCHGOLD, Z. physik. Chem., Abt. B **32** (1936) 135.

⁴ K. BREITSCHWERDT, TH. FÖRSTER und A. WELLER, Naturwissenschaften **43** (1956) 443; K. BREITSCHWERDT und A. WELLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 353.

Die mit Xenon von 250 Torr gefüllte Blitzröhre bestand aus zwei an den Enden miteinander verbundenen, U-förmig gebogenen Quarzrohren von etwa 1 cm Innendurchmesser und 1 m Gesamtlänge. Sie lieferte bei Entladung eines auf 20 kV aufgeladenen Kondensators von $0,5 \mu\text{F}$ einen Blitz von 9 μsec Halbwertsdauer und 100 Joule elektrische Energie. Die Zahl der in die Meßküvette gelangenden

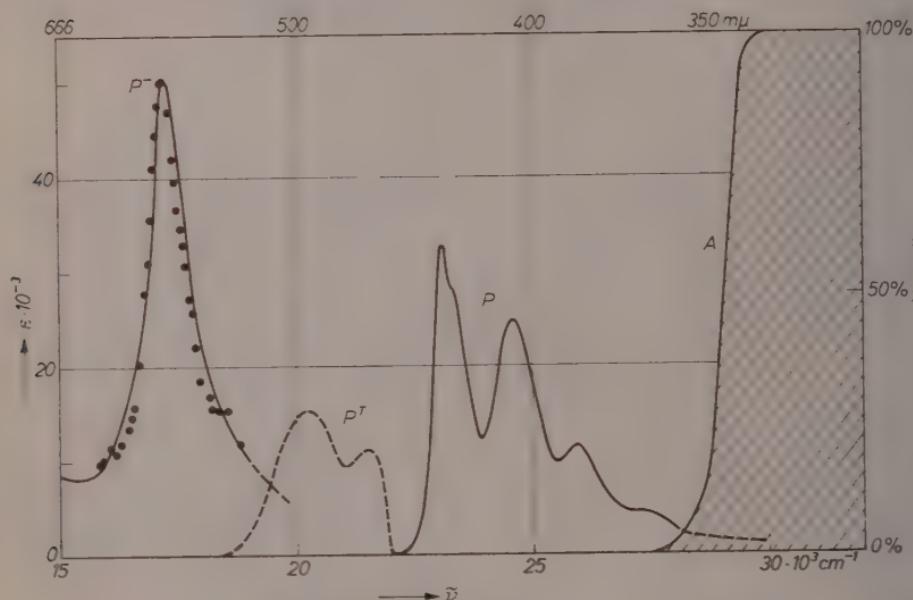


Abb. 1. Perylen — 0,15 Mol/l Dimethylanilin in Acetonitril. P^- : Absorptionspektrum des Perylen-monoanions; P : Absorptionsspektrum des Perylens; P^T : Absorption von Perylen im Triplettzustand (rechte Ordinate); A : Absorption der Filterlösung (rechte Ordinate)

Lichtquanten im Spektralbereich zwischen 250 und $470 \text{ m}\mu$ wurde actinometrisch zu $3,5 \cdot 10^{17}$ Quanten pro Blitz bestimmt. Ein kleiner Teil des Blitzlichts durchsetzt in axialer Richtung zwei übereinander angeordnete Quarzküvetten (Innendurchmesser 1,2 cm; Länge 10 cm), von denen eine durch ein übergeschoßenes Messingrohr abgedeckt ist. Auf der Photoplatte im Spektrographen entstehen dadurch zwei nebeneinander liegende Spektren, von denen das der abgedeckten Küvette als Vergleichsspektrum dient. Die Aufnahmen wurden mit einem registrierenden Mikrodensitometer (Mark III, Joyce, Loebel

und Co.) ausgewertet. Zwei mit hochkonzentrierter Löschstofflösung gefüllte Filterküvetten sorgen dafür, daß in der Meßküvette nur der Fluoreszenzstoff angeregt wird. Die Konzentration an Perylen betrug 10^{-4} Mol/l, die Löschstoffkonzentration variierte zwischen 0,05 und 0,8 Mol/l und wurde so gewählt, daß die Fluoreszenz zu mindestens 80% gelöscht war. Alle untersuchten Lösungen waren sorgfältig luftfrei gemacht.

Die an Perylen in Acetonitril mit 0,15 Mol/l Dimethylanilin als Löschstoff erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Bei $580 \text{ m}\mu$ zeigt die bestrahlte Lösung eine zusätzliche Absorptionsbande, die mit der langwelligeren Absorptionsbande des Perylen-monoanions übereinstimmt. Dieses wurde von HOIJTINK und Mitarbeitern⁵ in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durch Reduktion mit metallischem Natrium dargestellt. Die ausgezogene Kurve ist ein Teil des von diesen Autoren gemessenen Absorptionsspektrums. Die eingezeichneten Meßpunkte wurden aus der Differenz der Plattschwärzung von unbestrahlter und bestrahlter Lösung erhalten und entsprechen einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l an Perylen-monoanion. Dies bedeutet, daß etwa 20% der während des Blitzes angeregten und gelöschten Perylenmoleküle als Perylen-monoanion in Erscheinung treten. Der gleiche Effekt wurde auch in Dimethylformamid und mit den Löschstoffen Diäthylanilin (26%), Anilin (12%) und Triäthylamin (6%) gefunden. Dagegen konnte in den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und Methylcyclohexan das Perylen-monoanion nicht nachgewiesen werden. Statt dessen zeigen diese Lösungen bei Belichtung eine gegenüber den polaren Lösungsmitteln etwa um den Faktor 2 erhöhte Absorption bei $490 \text{ m}\mu$. Bei dieser Wellenlänge liegt, wie PORTER und WINDSOR⁶ gezeigt haben, ein Maximum der Triplett-Triplett-Absorption des Perylens. Da der Extinktionskoeffizient nicht bekannt ist, können aus der Schwärzungsdifferenz nur Relativwerte der Konzentration ermittelt werden.

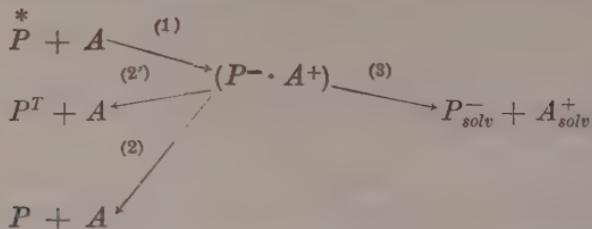
Durch diese Ergebnisse wird die Vermutung⁷ bestätigt, daß es sich bei den Aminen um reduzierende Löschstoffe im Sinne der von BAUR²

⁵ P. BALK, G. J. HOIJTINK und J. W. H. SCHREURS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76** (1957) 813.

⁶ G. PORTER and M. W. WINDSOR, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **245** (1958) 238.

⁷ A. WELLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **18** (1958) 163; Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, London 1961, Bd. I, 187

sowie von WEISS und FISCHGOLD³ entwickelten Vorstellungen handelt. Im einzelnen ist dabei folgender Mechanismus anzunehmen:



Hiernach ist das bei der Löschung der Perylenfluoreszenz durch Amine (A) auftretende Primärprodukt ein sehr kurzlebiger ($< 10^{-7}$ sec) „charge-transfer“-Zustand ($P^- \cdot A^+$), aus dem, gemäß (2) und (2'), bei Rückkehr eines Elektrons Perylen im Grund- bzw. Tripletzustand (P^T) entsteht, dessen Radikalionen aber auch, vor allem in polaren Lösungsmitteln, gemäß (3) durch Solvatation und gleichzeitiges Auseinanderdiffundieren stabilisiert werden können.

Überraschenderweise konnte in Acetonitril und Dimethylformamid mit Iodid als Löschstoff nur die Intermediärabsorption bei $490\text{ }\mu\mu$ beobachtet werden. Dabei entsprach die gemessene Schwärzungsdifferenz einer Konzentration an Perylen im Triplettzustand, die etwa das Dreifache dessen betrug, was in denselben Lösungsmitteln mit Aminen gefunden worden war.

Es ist anzunehmen, daß in diesem Fall ein anderer Löschmechanismus zutrifft, bei welchem durch genügende Annäherung des schweren Iodidions die Spin-Bahn-Kopplung im angeregten Perylen erhöht und dadurch der direkte Übergang in den Triplettzustand erleichtert wird.

Wir danken der Research Corporation, New York, welche die Mittel zum Bau der Blitzlichtapparatur zur Verfügung gestellt hat, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des benutzten Mikrodensitometers und für das dem einen von uns (H. L.) gewährte Stipendium.

HORST LEONHARDT und ALBERT WELLER

Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Strahlenchemische *cis* → *trans*-Umlagerung durch Energieübertragung

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 9. Juni 1961)

Die Lichtemission flüssiger organischer Szintillatoren durch Absorption energiereicher Strahlung findet über folgende Stufen statt:

1. Die Energie wird überwiegend vom Lösungsmittel absorbiert¹.
2. Etwa die Hälfte der absorbierten Energie tritt in Form elektronischer Anregung auf². Ein Teil dieser Energie wird strahlungslos^{1,3}, entweder durch Stöße⁴ oder durch Resonanzaustausch⁵, auf den Primärszintillator übertragen. Als Primärszintillatoren werden unter anderen Terphenyl oder 2,5-Diphenyloxazol verwendet.
3. Vom Primär- zum Sekundärszintillator wird die Energie durch Strahlung übertragen⁶. Sekundärszintillatoren sind z. B. 1,6-Diphenylhexatrien oder POPOP⁷.

Wir haben den Sekundärszintillator durch eine photochemisch-aktive Substanz ersetzt. Um dabei zu einem meßbaren Resultat zu kommen, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- a) Das Absorptionsspektrum der photochemisch-aktiven Substanz muß das Fluoreszenzspektrum des Primärszintillators möglichst vollständig überlappen.

¹ H. KALLMANN and M. FURST, Physiol. Rev. **79** (1950) 857; **81** (1951) 853.

² U. FANO, Physiol. Rev. **70** (1946) 44.

³ R. K. SWANK and W. L. BUCK, Physiol. Rev. **91** (1953) 927.

⁴ G. CARIO und J. FRANCK, Z. Physik **16** (1923) 202.

⁵ TH. FÖRSTER, Ann. Physik **2** (1947) 55; in "Comparative Effects of Radiation", p. 300, John Wiley & Sons, Inc., New York, London (1960).

⁶ H. KALLMANN and M. FURST, in F. N. HAYES "Liquid Scintillation Counting", p. 1, Pergamon Press, London (1958).

⁷ D. G. OTT, in F. N. HAYES "Liquid Scintillation Counting", p. 101, Pergamon Press, London (1958).

b) Die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion muß hoch sein. Andernfalls werden die benötigten Strahlendosen zu groß und die Zerstörung der Substanz durch strahlenchemische Prozesse fällt ins Gewicht.

In dem System Benzol—Terphenyl erfüllt *p*-Nitro-*p'*-methoxy-stilben diese Bedingungen. Es zeigt, unter Zusatz von Terphenyl, in Benzol bestrahlte *cis* \leftrightarrow *trans*-Umlagerung (Abb. 1, Kurven b und c). Die Kinetik der Reaktion folgt der 1. Ordnung.

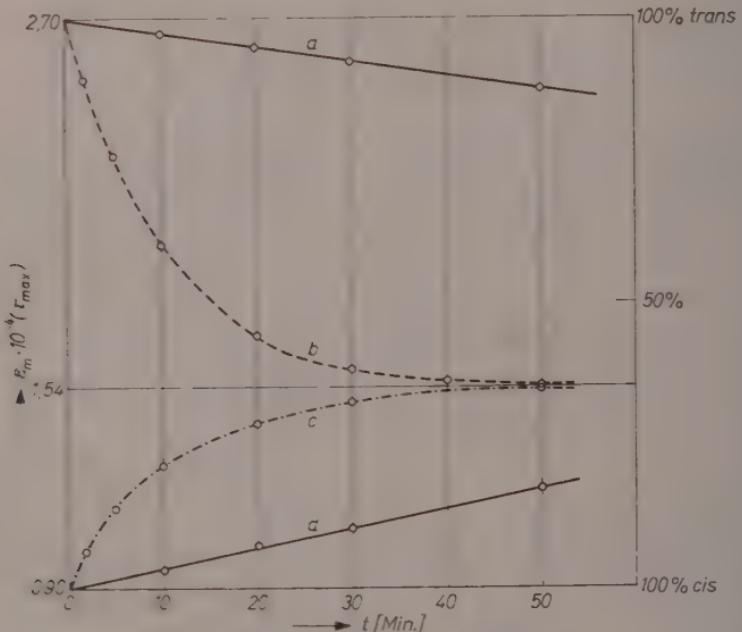


Abb. 1. *cis* \leftrightarrow *trans*-Umlagerung von *p*-Nitro-*p'*-methoxy-stilben in Benzol mit Röntgenstrahlen (50 kV, 30 mA, Dosisleistung $4,5 \cdot 10^{10}$ eV 5 ml, ohne Luftsabschluß, magn. gerührt, Konzentration des subst. Stilbens $3,35 \cdot 10^{-5}$ Mol/l). Abszisse: Bestrahlungszeit. Ordinate: molare Extinktion, a) *trans*-Form ohne Terphenylzusatz, b) *trans*-Form mit Terphenylzusatz (5 g/l), c) *cis*-Form mit Terphenylzusatz (5 g/l), d) *cis*-Form ohne Terphenylzusatz

Werden dagegen die gleichen Lösungen ohne Terphenylzusatz bestrahlt, so erhält man nur eine langsame Zerstörung der Substanzen, erkennbar an der Kinetik 0. Ordnung und am UV-Spektrum (Abb. 1, Kurven a und d).

Das strahlenchemische Gleichgewicht liegt bei 36% *trans*-Form. Wird die ohne Terphenylzusatz gemessene strahlenchemische Zer-

setzung berücksichtigt, so ergibt sich ein Wert von 30%. Dieser Wert ist identisch mit dem durch Anregung mit der Fluoreszenz des Terphenyls gemessenen Wert (Tab. 1).

Tabelle 1. Lage des Gleichgewichts von *cis*- und *trans*-*p*-Nitro-*p*'-methoxy-stilben in Benzol bei verschiedener Anregung

Anregung	Gleichgewicht
1. Mit Röntgenlicht 50 kV, 30 mA	36% <i>trans</i> -Form
2. Unter Berücksichtigung der strahlen-chemischen Zersetzung korrigiert	30% <i>trans</i> -Form
3. Mit der Fluoreszenz des Terphenyls in Benzol (angeregt mit der <i>Hg</i> -Linie 313 m μ), mittlere emittierte Wellenlänge 360 m μ	30% <i>trans</i> -Form
4. Mit der <i>Hg</i> -Linie 365 m μ	27% <i>trans</i> -Form ⁸
5. Mit der <i>Hg</i> -Linie 313 m μ	47% <i>trans</i> -Form

Das beweist, daß die Energie vom Primärszintillator auf das *p*-Nitro-*p*'-methoxy-stilben durch Strahlung übertragen wird. Eine katalytische *trans* \rightarrow *cis*-Umlagerung durch strahlenchemisch gebildete Radikale ist ausgeschlossen, da das thermische Gleichgewicht ganz bei der *trans*-Form liegt.

Die Quantenausbeute der photochemischen *cis* \leftrightarrow *trans*-Umlagerung von *p*-Nitro-*p*'-methoxy-stilben ist bekannt. Es besteht daher die Möglichkeit, das gefundene System für Absolutbestimmungen der Energieausbeuten zu verwenden. Der *G*-Wert der *trans* \rightarrow *cis*-Umlagerung in Anwesenheit von Terphenyl beträgt 0,10. Legt man eine mittlere emittierte Wellenlänge des Terphenyls von 360 m μ ⁷ und eine Quantenausbeute von 0,4⁸ zugrunde, so erhält man ohne Korrektur eine Energieausbeute von 0,9%; mit einer Korrektur für nicht absorbiertes Fluoreszenzlicht ergibt sich 1,6%.

Nach HARRISON⁹ besitzt, bei Anregung mit Elektronen, Terphenyl in Toluol 2,3%, Terphenyl in Benzol 1,9% Energieausbeute.

D. SCHULTE-FROHLINDE und H. GÜSTEN

Strahlenchemische Laborgruppe des Instituts für Radiochemie,
Kernforschungszentrum, Karlsruhe

⁸ D. SCHULTE-FROHLINDE, Liebigs Ann. Chem. **615** (1958) 114.

⁹ F. B. HARRISON, Nucleonics **10**, Nr. 6 (1952) 40.

Buchbesprechungen

Theory of Detonation. Von I. A. B. ZELDOVICH und A. S. KOMPANEETS. Academic Press, New York and London 1960. 284 Seiten. Preis DM 40,00.

N. N. SEMENOV hat anerkannt große Verdienste um die moderne Reaktionskinetik, insbesondere die Theorie der Reaktionen mit Kettenverzweigung. ZELDOVICH ist aus dieser Schule hervorgegangen, er ist seit langem durch seine reaktionskinetischen Untersuchungen bekannt, zu dem vorliegenden Thema wird bei uns am häufigsten seine grundlegende Arbeit zur Theorie der Detonationszone zitiert, wie sie unabhängig und etwa gleichzeitig in Deutschland von W. DÖRING und in Amerika von I. VON NEUMANN publiziert wurde.

Das vorliegende Buch ist in russischer Sprache bereits 1955 erschienen. Es ist interessant, aus der Feder eines maßgebend an der Entwicklung dieses Gebietes beteiligten Forschers ein solches Werk zu besitzen, das allerdings an Wert gewonnen hätte, wenn über etwa 8 Literaturzitate hinaus noch westliche Arbeiten berücksichtigt worden wären, und wenn die Übersetzung die wichtigsten Entwicklungen seit 1955 ergänzt hätte.

Jeder, der auf dem Gebiet der Detonationen arbeitet oder sich dafür interessiert, sollte dieses Buch besitzen.

W. Jost, Göttingen

Über Absorptionsspektroskopie. Von HEINZ FARNOW. Herausgegeben von der Dragoco, Holzminden. 71 Seiten. Preis DM 8,00.

Der Verfasser hat es unternommen, von der Erklärung eines Prismenspektrometers bis etwa zur Erläuterung der SCHRÖDINGER-Gleichung und Behandlung einiger spektroskopischer Probleme aus der Riechstoffindustrie auf ca. 45 Textseiten das Wesen der UV- und IR-Spektroskopie abzuhandeln. Daß es dabei nicht ohne teilweise geradezu lapidare Kürze abgehen konnte, ist verständlich. Dennoch verdient das Büchlein Interesse. Denn wenn der Chemotechniker oder Laborant ohne spezielle Vorkenntnisse (für den die Schrift wohl vorwiegend gedacht ist), nach der Lektüre auch kaum eine befriedigende Antwort auf die angeschnittenen Fragen wird erhalten haben, so mag er doch die Anregung daraus schöpfen, in etwas umfangreicheren Standardwerken über die ihn interessierenden Themen genauer nachzulesen. Aus dieser Sicht besitzt die sorgfältig ausgestattete Schrift einen wertvollen Sinn, der durch die Anführung entsprechender Literaturstellen besonders zum Ausdruck kommt.

W. Lüder, Stuttgart

Electrolyte Solutions. The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes. Von R. A. ROBINSON und R. H. STOKES. 2. Auflage. Butterworths Publications Ltd., London 1959. XV, 559 Seiten, Preis 65s.

Diese nunmehr in 2. Auflage vorliegende Monographie behandelt im wesentlichen die im Untertitel genannten Probleme: Leitfähigkeit, chemisches Potential und Diffusion in Lösungen einfacher Elektrolyte. Die Verfasser haben auf diesen Gebieten selbst gearbeitet und geben einen eingehenden und wohlabgewogenen Überblick, wobei die lebendige Art der Darstellung besonders hervorzuheben ist.

Drei der insgesamt fünfzehn Abschnitte sind einer detaillierten und kritischen Beschreibung der experimentellen Methoden gewidmet. Bei der theoretischen Behandlung wird vor allem auf die Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittel sowie — ausgehend von der DEBYE-HÜCKEL-Theorie und ihren Erweiterungen — auf die ionionische Wechselwirkung eingegangen. Ihr besonderes Augenmerk richten die Verfasser dabei auf die konzentrierteren wässrigen Lösungen. Den hochkonzentrierten Lösungen starker Säuren ist ein gesonderter Abschnitt gewidmet. Nichtwässrige Lösungen werden gegenüber der Erstauflage etwas ausführlicher besprochen. Das Verhalten von Elektrolytlösungen unter dem Einfluß hoher Feldstärken, Frequenzen und Drucke wird allerdings nicht behandelt.

Genaue experimentelle Daten sowie Funktionswerte und Konstanten, die für Berechnungen benötigt werden, sind in einem Anhang tabellarisch zusammengestellt. Diese Tabellen, deren Umfang in der zweiten Auflage von 60 auf 90 Seiten erweitert worden ist, sind äußerst nützlich und machen das Buch zu einem wertvollen Hilfsmittel für alle, die sich mit Elektrolytlösungen befassen. Auch als Einführung kann das Buch ohne Zögern empfohlen werden.

A. Weller, Stuttgart

Elektrometrische pH-Messungen unter extremen Bedingungen. Von K. SCHWABE. Monographie Nr. 14 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim an der Bergstraße 1960. 95 Seiten mit 41 Abbildungen und 16 Tabellen. Preis DM 12,50.

Dieses Buch ist das Ergebnis zahlreicher, meist vom Verfasser und seinen Mitarbeitern durchgeführter Untersuchungen über das Verhalten und die Funktion von Meß- und Bezugselektroden in Systemen hoher Acidität bzw. Basizität, in Lösungsmittelgemischen und bei hohen Temperaturen und Drucken. Es soll dem Leser zeigen, wo, von der experimentellen Seite her gesehen, die Grenzen für die elektrometrische pH-Messung liegen, und welche Maßstäbe bei der Deutung der unter den oben genannten Bedingungen gewonnenen Meßwerte anzulegen sind.

Die Voraussetzung für ein erfolgreiches Studium dieses Buches ist eine gute Kenntnis der experimentellen und theoretischen Grundlagen der pH-Meßmethoden. Deshalb kann das Buch vor allem dem Fachmann empfohlen werden, dem es sicher viele Anregungen mitzuteilen vermag. F. Bachmaier, Stuttgart

Korngrößenmeßtechnik. Von W. BATEL (Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, Band VIII). Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960. VIII, 156 Seiten mit 109 Abbildungen. Preis DM 27,—.

In seinem Vorwort weist der Verfasser darauf hin, daß eine zusammenfassende Darstellung in deutscher Sprache über die Korngrößenmeßtechnik fehlt. Tatsächlich ist seit dem klassischen Werk „Dispersionsanalyse“ von F. V. von HAHN (1928) kein Buch mehr erschienen, welches dieses inzwischen so wichtige und stark angewachsene Gesamtgebiet dargestellt hat. Mit dem Erscheinen dieses Buches ist demnach einem dringenden Bedürfnis abgeholfen worden.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in die Abschnitte: Probennahme, Proben teilung, Korngrößenanalyse, schaubildliche Darstellung und Kennzeichnung des Körnungsaufbaus. Aus praktischen Gründen wird dieser letztgenannte Abschnitt vorangestellt.

Obwohl durch den vorgesehenen Umfang des Buches die Zitierung der einschlägigen Fachaufsätze begrenzt werden mußte, sind die Literaturangaben ausreichend und zuverlässig. Am Schluß des Buches wäre allerdings ein Autorenregister wünschenswert gewesen.

Die einzelnen Abschnitte werden in einem angemessenen Umfang behandelt, so daß nichts Wesentliches übersehen worden ist, und insbesondere ist auch die Staubmeßtechnik eingehend berücksichtigt worden. Gerade in den beiden letzten Jahren hat die automatische Korngrößen- und Oberflächenbestimmung eine Weiterentwicklung erfahren. Der Verfasser hat sich bemüht, auch der neuesten Entwicklung hier Rechnung zu tragen.

R. Haug, Stuttgart

Activation Analysis Handbook. Von R. C. KOCH. Academic Press 1960. 219 Seiten. Preis DM 32,—.

Das Ziel eines Handbuches, zu informieren und einen zusammenfassenden Überblick über ein Spezialgebiet wie die Aktivierungsanalyse zu geben, ist mit diesem Werk gut erreicht worden. Auch die Aufmachung wird allen Ansprüchen gerecht. In Tabellenform sind die in der Literatur gestreuten Arbeiten über Aktivierungen mit thermischen und schnellen Neutronen, mit geladenen Teilchen und Photonen zusammengestellt. Ferner werden für diese Reaktionen und für wahrscheinliche Nebenreaktionen folgende Daten angegeben: Isotopenhäufigkeit, Aktivierungsquerschnitt, Halbwertszeit, Energien der β - und γ -Strahlung, Analysenmethoden, Nachweisempfindlichkeiten und Anregungsfunktionen. Für fast jedes Element wurde in dem gut aufgeschlüsselten Tabellenteil eine Doppelseite verwendet. Das Literaturverzeichnis enthält über 500 Quellenangaben.

Der allgemeine Teil enthält auf 20 Seiten eine gute Einführung in die Aktivierungsanalyse. Neben theoretischen Betrachtungen, wie Ableitung der Aktivierungsgleichungen, Sekundärreaktionen und Reaktionen 2. Ordnung gibt der Autor eine Übersicht über experimentelle Methoden und Auswertungen, die ebenfalls eine Vielzahl von Quellennachweisen enthält. Das Buch kann allen Radiochemikern sehr empfohlen werden. W. Seelmann-Eggebert, Karlsruhe

“Modern Aspects of Electrochemistry” No. 2. Herausgegeben von J. O’M. BOCKRIS. Butterworths Scientific Publications, London 1959. 416 Seiten, Preis 75s.

Der zweite Band dieser Serie setzt 5 Jahre nach Erscheinen des ersten Bandes die zusammenfassende Berichterstattung über die Entwicklung wichtiger Gebiete der Elektrochemie fort. Der Band enthält die folgenden 5 Beiträge:

1. The present state of the theory of electrolytic solutions. Von H. FALKENHAGEN und G. KELBG (p. 1—86).
2. Physical chemistry of ion-exchange resins. Von J. A. KITCHENER (p. 87 bis 159).
3. Molten electrolytes. Von H. BLOOM und J. O’M. BOCKRIS (p. 160—261).
4. The anodic behaviour of metals. Von T. P. HOAR (p. 262—342).
5. Electrochemistry of the semiconductor-electrolyte interface. Von M. GREEN (p. 343—407).

Im ersten Abschnitt geben die Autoren einen Überblick über die zahlreichen Versuche, die Theorie der starken Elektrolyte durch konsequente Durchführung der statistischen Verfahren zu verbessern oder mit Hilfe physikalisch sinnvoller Modelle eine möglichst gute Anpassung an die experimentellen Beobachtungen zu erzielen. Es geht dabei vor allem um die Erweiterung des Aussagenbereiches der Theorie auf die höheren Elektrolytkonzentrationen. Ausgehend von einer Darstellung der statistischen Grundkonzeptionen werden die Aussagen der Theorie abgeleitet oder referiert und jeweils mit den experimentellen Resultaten verglichen. Es ist den Autoren trotz einer mathematisch sehr konzentrierten Darstellung gelungen, die physikalischen Grundgedanken in den verschiedenen Ansätzen der Theorie deutlich herauszuarbeiten.

Im 2. Kapitel werden nach einer kurzen Einführung in die Chemie und Struktur der Ionenaustrauscherharze deren thermodynamische Eigenschaften und der Ablauf von Transportvorgängen behandelt. Der Autor hat sich bemüht, die wichtigsten, zur Charakterisierung von Ionenaustrauschern benutzten Konzeptionen zusammenzustellen und für die häufigst gebrauchten Ionenaustrauscher repräsentative Ergebnisse zu sammeln. Er beschränkt sich dabei allerdings fast ausschließlich auf Arbeiten, die in englischer Sprache erschienen sind.

Die beiden Autoren des 3. Kapitels geben einen systematischen Einblick in die Probleme der Untersuchung von Salzsämmelzen. Entsprechend den zahlreichen experimentellen Schwierigkeiten, die bei solchen Untersuchungen zu überwinden sind, nimmt die Darstellung der Untersuchungsmethoden einen breiten Raum ein. Daneben sind neuere Daten von physikalischen Eigenschaften der Salzsämmelzen in mehreren Tabellen zusammengestellt worden. Ein längerer Abschnitt betrifft die Diskussion der chemischen Strukturen von Salzsämmelzen, wobei die Bildung von Komplexen oder Assoziaten im Vordergrund des Interesses steht.

Der Diskussion von Oxydsämmelzen, insbesondere der Silikate, ist entsprechend ihrer großen Bedeutung ein besonderer Teil dieses Berichtes vorbehalten.

Der 4. Beitrag behandelt mit der anodischen Auflösung der Metalle einen sehr umfangreichen Problemkreis. Dementsprechend hat der Autor seine Auf-

gabe darin gesehen, die große Fülle des vorliegenden Materials nach sachgemäßen Ordnungsprinzipien kritisch zu sichten. Im Vordergrund der Berichterstattung stehen die Befunde in solchen Systemen, in denen Deckschichten unter der Wirkung des anodischen Stromes entstehen. Die theoretischen Vorstellungen werden dagegen nur sehr summarisch behandelt und wichtige Probleme, wie z.B. die Rolle der Kristallstruktur, von Versetzungen u.ä. werden, vermutlich angesichts der darin noch herrschenden Unklarheiten, kaum berührt. Man erhält jedoch einen guten Überblick über die vorliegenden Erfahrungen auf einem Gebiet, für dessen Breite 351 Zitate kennzeichnend sind.

Im letzten Abschnitt wird eine Einführung in ein sehr junges Gebiet der Elektrochemie gegeben, in dem die neueren Erkenntnisse der Festkörperphysik fruchtbar werden für elektrochemische Probleme. Der Autor dieses Abschnittes gibt zuerst einen knappen Überblick über die theoretischen Konzeptionen der Halbleiterphysik, die für die Diskussion von Phasengrenzphänomenen wichtig sind. Anschließend werden diese Vorstellungen auf die spezielle Phasengrenz-Halbleiter/Elektrolyt angewendet und die Grundzüge einer Kinetik von Elektrodenreaktionen an dieser Phasengrenze entwickelt. Da zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieses Beitrages noch wenig experimentelle Untersuchungen vorlagen, beschränkt sich der Autor auf die Wiedergabe einiger Ergebnisse an Germanium-Elektroden. Der Wert dieses Beitrages liegt daher vor allem in der Zusammenstellung der Konzeptionen für die weitere Entwicklung dieses Gebietes.

Diese Sammlung liefert wiederum einen willkommenen Beitrag zu der immer schwerer werdenden Aufgabe, die ständig wachsende Flut von Veröffentlichungen in nutzbaren Quellen zusammenzufassen. Dafür muß man allen Autoren sehr dankbar sein.

H. Gerischer, Stuttgart

Differential Thermal Analysis in the Study of Phase Changes in the Dehydration of Disodium Hydrogen Phosphate Hydrates

By

W. K. BEHL and HARISH C. GAUR

Department of Chemistry, University of Delhi, Delhi-6 (India)

With 1 figure

(Received February 20, 1961)

Abstract

Differential thermal analysis was employed to study the phase changes in the dehydration of disodium hydrogen phosphate hydrates. The dehydration of the dihydrate gives two peaks which have been ascribed to the intermediate formation of an hitherto unreported monohydrate phase. The hepta hydrate shows an additional peak due to the transformation hepta- to dihydrate. The differential thermograph of the dodecahydrate is unusual and gives only two peaks; the first peak is ascribed to the transition dodeca- to heptahydrate, the water of hydration released at this stage forming a liquid mass and the second peak is due to evaporation of the solution by boiling. The peaks in the D.T.A. of the dodecahydrate do not correspond to any of the known phase transformation in the dehydration of the salt. A reinterpretation of the thermogravimetric results based on the above findings is suggested.

Introduction

Differential thermal analysis (D.T.A.) has been recently employed to study the phase transformations in the dehydration of a number of inorganic hydrates¹⁻³. The differential thermograph of disodium hydrogen phosphate dodecahydrate (curve C, Fig. 1) appeared unusual. Below 200° only two peaks commencing at 40° and 98°C. were obtained and both of these appeared to cover unusually large areas. Thermogravimetric analysis^{4,5} of the hydrate also shows a two-step

¹ H. J. BORCHARDT and F. DANIELS, *J. physic. Chem.* **61** (1957) 917.

² V. F. ZHURAVLEV and V. I. ZHITOMISSKAYA, *Zhur. Prik. Khim.* **23** (1950) 115.

³ W. K. BEHL and H. C. GAUR, *Proc. nat. Inst. Sci. India* **27A** (1961) 33.

⁴ DUVAL, "Inorganic Thermogravimetric Analysis" 1953. (Amsterdam, Houston, London, New York: Elsevier Publishing Co.)

⁵ A. R. VASUDEVA MURTHY, D. S. BHARDWAJA and R. M. MALLYA, *Chem. and Ind.* **1956**, 300—301.

dehydration change though the reaction temperatures reported are somewhat higher than those obtained in this study. The complete dehydration of the dodecahydrate is, however, known^{6,7} to occur in three steps, *viz.* dodeca- to heptahydrate (36°), hepta- to dihydrate (48°) and dihydrate to anhydrous salt (95°). An examination of the apparent inability of the two techniques to detect the intermediate transition hepta- to dihydrate led to interesting conclusion: the peaks do not correspond to any of the known transitions of the dehydration of the dodecahydrate.

For the interpretation of the results it was necessary to obtain also the differential thermographs when the starting substances were the hepta- and dihydrates of disodium hydrogen phosphate. The results of D.T.A. of the three hydrates are presented in this communication.

Experimental

Disodium hydrogen phosphate hydrates ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) were prepared by crystallisation of the salt and dehydration under standard conditions⁷. In each case the number of moles of hydration were checked by complete dehydration of known weight of the hydrate at 120°C .

A manual D.T.A. arrangement suitable up to a temperature of about 300°C ., employed for the present investigations, was assembled in this laboratory and has been described elsewhere³. The essential details are given here. The sample holders were made from thin walled glass tubing. One of these contained about 50 mg. of calcined alumina and the other, the hydrate mixed with alumina (1:1). Both of these were vertically mounted in a bath which was mechanically stirred and heated by an electric furnace. By suitable adjustment of the variacs which powered the furnace, the heating rate was maintained at 5 to 7 deg/minute. A $Pt/Pt-Rh$ thermocouple was used to measure the differential temperature of the two samples; a mercury thermometer measured the bath temperature. The temperatures referred to, are the reaction temperatures which were reproducible within $\pm 2^{\circ}\text{C}$.; the peak temperatures which depend, *inter alia*, upon the amount of the hydrate, rate of heating etc. are not reported.

⁶ J. R. V. WAZER, Phosphorous and its compounds, Vol. I, p. 500. Interscience Publishers, Inc., New York (1958).

⁷ BRITTON, 'Hydrogen ions', 1942, 3rd edn., Vol. I, p. 321 (London: Chapman and Hall Ltd.).

Results and Discussion

The differential thermograph of the dihydrate (curve *A*) shows two peaks corresponding to reaction temperatures of 96° and 108°C. Both the molecules of water of hydration are, however, known^{6,7} to be released simultaneously. Thermogravimetric analysis could not definitely confirm if the latter peak could be regarded as a '*false*' peak

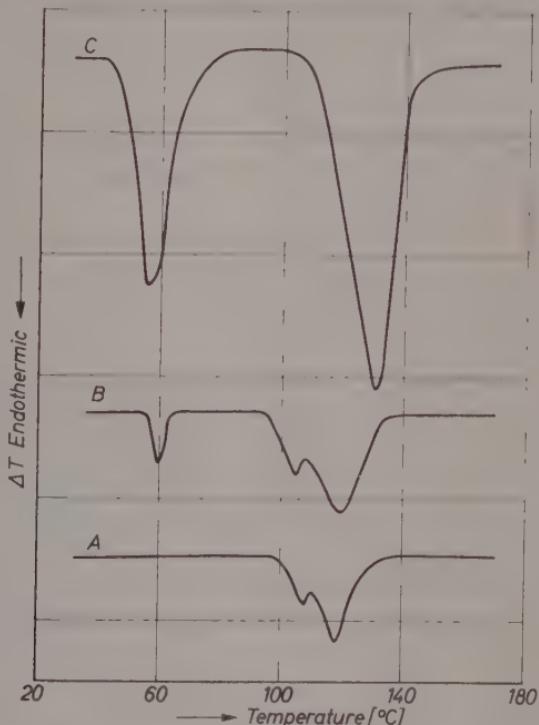


Fig. 1. Differential thermographs of disodium hydrogen phosphate hydrates.
(*A* dihydrate; *B* heptahydrate; *C* dodecahydrate)

of the type reported earlier by DANIELS and BORCHARDT¹ and also by the present authors³. It has been tentatively assumed that the dehydration involves the intermediate formation of hitherto unreported monohydrate phase, so that the two peaks in the differential thermograph can be ascribed to the transformations di- to monohydrate (98°) and monohydrate to the anhydrous salt (108°). Further work would be needed to confirm this.

Peaks 2 and 3 in the differential thermograph of the heptahydrate (curve *B*) resemble that of the dihydrate. The additional peak (53°C.)

corresponds to the transformation hepta- to dihydrate; the observed reaction temperature is somewhat higher than reported in the literature (48.6°)⁶.

The differential thermograph of the dodecahydrate (curve C) can now be interpreted. The phase transformation dodeca- to heptahydrate is known^{6,7} to occur at 36° and hence the *begining* of the first peak may be ascribed to the above transformation. In an independent experiment the rapid heating of the dodecahydrate gave a liquid mass indicating that the water of hydration released in the transformation did not escape immediately but dissolved the salt to form a solution; this produces a large endothermic effect and hence the peak with an unusually large area. The question of the appearance of a peak corresponding to the transition hepta- to dihydrate does not arise unless the water is lost. In a separate experiment, under similar condition, this solution boiled about at 98° , the temperature corresponding to the beginning of the second peak, so that the second peak is due to *evaporation* of the solution by boiling, the resultant solid being the anhydrous salt. It is concluded from the above that neither of the peaks in the D.T.A. of the dodecahydrate corresponds to any of the known phase transformations of the dehydration process. These results point out the limitation of the applicability of the D.T.A. method in a case where the hydration water at a given stage dissolves the salt to form a solution.

In the light of the above, the thermogravimetric observations^{4,5} on the dodecahydrate may be re-interpreted. In the first step there is little change in weight—the slow loss of weight is caused by slow evaporation of water from the solution; the rapid loss of weight at about 120° * is due to loss of water by the boiling solution. Since the heptahydrate is not stable above 53° , it would not be correct to ascribe the second step in thermogravimetric analysis to the transformation heptahydrate to the anhydrous salt.

Acknowledgements

This work was supported in part by a research grant from the Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi. One of the authors (W.K.B.) is grateful for the award of a C.S.I.R. Junior Research Fellowship in the course of above investigations. The authors are grateful to Professor Dr. R. P. MITRA for helpful discussions.

* Estimated from the graph.

Kernquadrupolkopplung und Ladungsverteilung im Natriumnitrit, NaNO_2

Von

ALARICH WEISS und K. HATTENBACH

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit einer Abbildung im Text

(Eingegangen am 25. Februar 1961)

Zusammenfassung

Es wurde der elektrische Feldgradient am Ort des Natriumkerns im NaNO_2 -Kristall berechnet. Der Rechnung wurde ein Punktlagenmodell zugrunde gelegt und alle Gitterpunkte in einer Kugel mit einem Radius von 55 Å berücksichtigt. Aus den experimentellen Werten des Asymmetrieparameters und der Kernquadrupolkopplungskonstante ergab sich als formale Ladung am Stickstoff $n = +1,1$, für den STERNHEIMERSchen Antishieldingfaktor $\gamma_\infty = -3,1$. Der Antishieldingfaktor ist damit 25 % kleiner, als für das freie Na^+ -Ion berechnet wurde. Die spontane Polarisation des NaNO_2 errechnet sich mit dem gefundenen Modell zu $27 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm², während experimentell $7 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm² ermittelt wurden.

Einleitung

In einer früheren Untersuchung wurde aus dem Resonanzspektrum des Kernspins von $\text{Na}^{23}(I = 3/2)$ in Natriumnitriteinkristallen die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten im Kristall am Ort des Na-Kernes ermittelt¹. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, aus diesem experimentellen Ergebnis und der Berechnung des elektrischen Feldgradienten am Ort des untersuchten Kernes eine Aussage über die Ladungsverteilung im komplexen Ion NO_2^- zu erhalten. Zur Deutung kann auch der experimentell ermittelte Asymmetrieparameter herangezogen werden.

¹ ALARICH WEISS, Z. Naturforsch. 15a (1960) 536.

Zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten ist eine umfangreiche numerische Rechenarbeit erforderlich, insbesondere auch deshalb, weil der Tensor des elektrischen Feldgradienten im $NaNO_2$ dreiachsig ist. Für Kristalle mit rotationssymmetrischem Feldgradiententensor wurden derartige Rechnungen bereits von R. BERSOHN² sowie von R. A. BERNHEIM und H. S. GUTOWSKY³ durchgeführt und damit sinnvolle Ergebnisse für die Ladungsverteilung in den Ionen NO_3^- , ClO_3^- und BrO_3^- erhalten.

Die Berechnung des elektrischen Feldgradienten

Nach den früher beschriebenen Messungen¹ beträgt die Quadrupolkopplungskonstante für Na^{23} in $NaNO_2$ bei Zimmertemperatur

$$K \cdot \varphi_{zz} = 1100,3 \pm 0,8 \text{ kHz} \quad (1a)$$

und der Asymmetrieparameter⁴

$$\eta = \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}} = 0,1092 \pm 0,0009. \quad (1b)$$

K ist eine vom Kristall unabhängige, nur von dem untersuchten Kern abhängige Konstante. φ_{zz} gibt den elektrischen Feldgradienten in z -Richtung an. Das Vorzeichen von $K\varphi_{zz}$ ist unbestimmt. Der Asymmetrieparameter beschreibt die Abweichung des elektrischen Feldgradiententensors von der Rotationssymmetrie. Die Achsenlage des elektrischen Feldgradienten ist durch die Normierung von η gegeben, wonach $|\varphi_{xx}| \leq |\varphi_{yy}| \leq |\varphi_{zz}|$ und $0 \leq \eta \leq 1$ gilt. Führt man das Kernquadrupolmoment Q , die Elementarladung e und die PLANCKSche Konstante h ein, so kann man für die Quadrupolkopplungskonstante in Gl. (1) auch schreiben:

$$K\varphi_{zz} = e^2 \varphi_{zz} Q/h = 1100,3 \text{ kHz}. \quad (2)$$

Das Achsensystem des Feldgradiententensors wird mit kleinen Buchstaben (x, y, z) und das Achsensystem des Kristalls mit großen Buchstaben (X, Y, Z) bezeichnet¹. Diese Unterscheidung ist notwendig, da wohl die z -Richtung des

² R. BERSOHN, J. chem. Physics **29** (1958) 326.

³ R. A. BERNHEIM and H. S. GUTOWSKY, J. chem. Physics **32** (1960) 1072.

⁴ Wir haben nachträglich erfahren, daß von J. F. HON und P. Y. BRAY die Quadrupolkopplungskonstante von Na^{23} in $NaNO_2$ an Pulverpräparaten gemessen wurde. Der von diesen Autoren erhaltene Wert von $e^2 q Q/h = 1,09 \pm 0,07$ MHz stimmt im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen mit unserem Ergebnis gut überein. Der Asymmetrieparameter wurde von diesen Autoren mit Null angegeben. Siehe J. F. HON and P. Y. BRAY, Bull. Amer. physic. Soc. **2** (1957) 225.

elektrischen Feldgradienten mit der Z -Richtung des Kristalls zusammenfällt, jedoch die x -Richtung des elektrischen Feldgradienten mit der Y -Richtung im Kristall und ebenso die X -Richtung im Kristall mit der y -Richtung des elektrischen Feldgradienten zusammenfallen. Die Wahl der Kristallachsen folgt der Kristallstrukturbestimmung von NaNO_2 durch G. B. CARPENTER⁵.

Für die weiteren Betrachtungen ist es erforderlich, die Größe φ_{zz} zu diskutieren. φ_{zz} ist die z -Komponente des gesamten elektrischen Feldgradienten, der am Ort des Na -Kernes wirksam ist. Dieser Feldgradient setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, von denen der erste von allen Gitterbausteinen mit Ausnahme des einen Na^+ -Ions, in dem der betrachtete Kern liegt, der zweite von der Elektronenhülle des betrachteten Kerns herrührt. Im folgenden soll dieser erste Anteil „äußerer Feldgradient“ heißen und mit Φ_{zz} bezeichnet werden. Der zweite Anteil wird entsprechend „innerer Feldgradient“ genannt und mit Φ'_{zz} bezeichnet. Seine Existenz hängt mit der Polarisierung der Elektronen zusammen, die die Hülle um den betrachteten Kern bilden. Die Punktladungen im Gitter werden diese Elektronenhülle deformieren und somit eine Abweichung von einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung hervorrufen. Der dadurch entstehende elektrische Feldgradient kann beträchtlich sein, weil die Abstände vom Kern klein sind. Im Fall des Natriumions ist dieser innere Feldgradient ein Mehrfaches des äußeren Feldgradienten Φ_{zz} . Mit dem Ansatz

$$\varphi_{zz} = \Phi_{zz} + \Phi'_{zz} \quad \text{und} \quad \Phi'_{zz} = (-\gamma_\infty) \Phi_{zz} \quad (3)$$

erhält man für Gl. (2)

$$e^2 \varphi_{zz} Q/h = e^2 \Phi_{zz} (1 - \gamma_\infty) Q/h. \quad (4)$$

Der Faktor γ_∞ wird in der Literatur als Antishieldingfaktor bezeichnet und wird hier als richtungsunabhängig betrachtet. Seine Bedeutung für die Deutung von Kernquadrupolkopplungskonstanten wurde von STERNHEIMER⁶ erkannt. Der Antishieldingfaktor ist für eine Reihe von Ionen unter Verwendung von HARTREE- oder HARTREE-FOCK-Wellenfunktionen berechnet worden⁷.

⁵ G. B. CARPENTER, Acta Crystallogr. **5** (1952) 132; **8** (1955) 852.

⁶ R. M. STERNHEIMER, Physic. Rev. **84** (1951) 244; **86** (1952) 316; **95** (1954) 736.

⁷ H. FOLEY, R. STERNHEIMER and D. TYCKO, Physic. Rev. **93** (1954) 734; R. STERNHEIMER and H. FOLEY, Physic. Rev. **102** (1956) 731; T. P. DAS and R. BERSOHN, Physic. Rev. **102** (1956) 733; E. G. WIKNER and T. P. DAS, Physic. Rev. **109** (1958) 360; G. BURNS, J. chem. Physics **31** (1959) 1253; E. G. WIKNER and G. BURNS, private Mitteilung.

Der Berechnung von Φ_{zz} liegen zwei Annahmen zugrunde:

1. $NaNO_2$ ist ein Ionenkristall, d.h. aus Na^+ und NO_2^- -Ionen aufgebaut.

2. Das NO_2^- -Ion kann aus Ladungen, die an den Schwerpunkten von Sauerstoff und Stickstoff lokalisiert sind, aufgebaut werden.

Der elektrische Feldgradient, der von einer Punktladung n_i mit den Koordinaten x_i, y_i, z_i am Aufpunkt mit den Koordinaten $x = 0$,

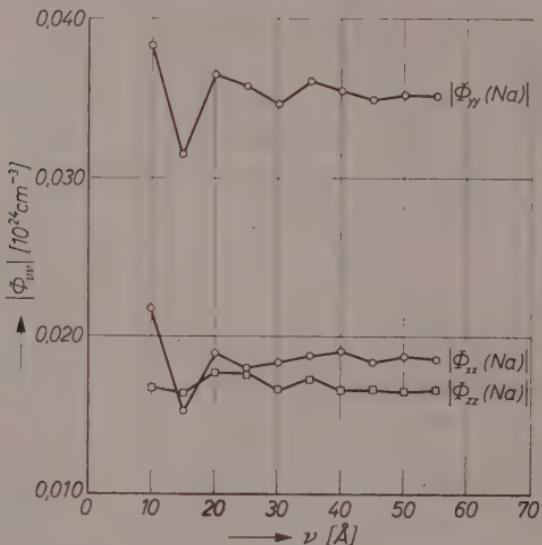


Abb. 1. Der Beitrag von Na^+ im Gitter von $NaNO_2$ zum Feldgradienten am Ort des Na^{23} -Kerns als Funktion des Radius

$y = 0, z = 0$ hervorgerufen wird, ist durch die zweite partielle Ableitung des Potentials der Punktladung am Ort 0,0,0 gegeben, d.h.

$$(\Phi_{vv})_i = n_i \left(\frac{3v_i^2}{r_i^5} - \frac{1}{r_i^3} \right), \quad v = x, y, z. \quad (5)$$

Zur Berechnung des gesamten äußeren Feldgradienten muß nun dieser Ausdruck über die j verschiedenen Punktladungen auf i verschiedenen Gitterplätzen durchgeführt werden, d.h. es muß die Doppelsummation

$$\Phi_{vv} = \sum_j n_j \sum_i \left(\frac{3v_{ij}^2}{r_{ij}^5} - \frac{1}{r_{ij}^3} \right), \quad v = x, y, z \quad (6)$$

ausgeführt werden. Wie bereits BERSOHN² und BERNHEIM und GUTOWSKY³ gezeigt haben, ist die Berechnung von Φ_{vv} durch die schlechte Konvergenz der Reihen aufwendig. Ohne die Verwendung

eines elektronischen Rechenautomaten ist das Problem innerhalb einer vernünftigen Zeitspanne nicht lösbar⁸. Wir haben ein geeignetes Programm für den Magnettrommelrechner IBM 650 aufgestellt und damit die Summationen durchgeführt⁹. Der größte für die Rechnung verwendete Radius war $r_{\max} = 55 \text{ \AA}$. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß eine Konvergenz der Summen in (6) nur langsam erfolgt.

Zur Vereinfachung der Rechnung wurden die Sauerstofflagen I und II sowie III und IV zusammengefaßt und die in der Literatur angegebenen Parameter um $-Z_1$ verschoben. Die Beziehung zwischen den in der Literatur angegebenen und den hier verwendeten Parametern ist in der Tab. 1 gezeigt.

Tabelle 1

Atome in der Elementarzelle	Koordinaten		Parameter
	X, Y, Z	(transformiert) X, Y, Z	
Na(I)	0, 0, Z_1	0, 0, 0	$Z_1 = 0,5862$
Na(II)	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + Z_1$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
N(I)	0, 0, Z_2	0, 0, 0,5326	$Z_2 = 0,1188$
N(II)	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + Z_2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0,0326$	
O(I)	0, Y , Z_3	0, 0,1944 0,4138	$Z_3 = 0,0000$
O(II)	0, \bar{Y} , Z_3	0, 0,8056 0,4138	$Y = 0,1944$
O(III)	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + Y, \frac{1}{2} + Z_3$	$\frac{1}{2}, 0,6944, 0,9138$	
O(IV)	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - Y, \frac{1}{2} + Z_3$	$\frac{1}{2}, 0,3056, 0,9138$	

Gitterkonstanten: $a = 3,55 \text{ \AA}$; $b = 5,38 \text{ \AA}$; $c = 5,56 \text{ \AA}$.

Raumgruppe: $C_{2v}^{20} - Imm\ 2$; 2 $NaNO_2$ pro Elementarzelle.

In Tab. 2 sind die berechneten äußeren Feldgradienten in den 3 Hauptachsenrichtungen des Feldgradiententensors unter Berücksichtigung eines Radius von 55 \AA aufgeführt. Die Φ_{vv} sind auf die Einheitsladung bezogen und haben die Dimension 10^{+24} cm^{-3} .

⁸ Wir haben einen Konvergenzkreis von 55 \AA verwendet. Damit werden in Richtung der a -Achse etwa 15 Identitätsperioden, in Richtung der b -Achse etwa 10 Identitätsperioden und in Richtung der c -Achse ebenfalls etwa 10 Identitätsperioden erfaßt. Dies ergibt pro Oktanten etwa 750 Elementarzellen, d.h. in der Kugel mit dem Radius von 55 \AA liegen insgesamt 6000 Elementarzellen. Jede Zelle ist mit 8 Atomen besetzt, so daß ungefähr 50 000 Summanden in (6) für jedes der drei Φ_{vv} zu berechnen sind.

⁹ Herrn Professor Dr. A. WALTHER sind wir für die Bereitstellung von Rechenzeit auf dem Rechenautomaten zu großem Dank verpflichtet.

Tabelle 2

Atom	Φ_{xx}	Φ_{yy}	Φ_{zz}
$Na(I)$	-0,03122	+0,06777	-0,03656
$Na(II)$	+0,01261	-0,03261	+0,02000
$Na(I + II)$	-0,01861	+0,03516	-0,01656
$N(I)$	-0,11302	-0,07052	+0,18355
$N(II)$	+0,11295	-0,00672	-0,10625
$N(I + II)$	-0,00007	-0,07724	+0,07730
$O(I + II)$	-0,11260	-0,13595	+0,24852
$O(III + IV)$	+0,13198	+0,13215	-0,26409
$O(I - IV)$	+0,01938	-0,00380	-0,01557

Die Berechnung für alle 3 Hauptachsenrichtungen wurde lediglich zur Kontrolle durchgeführt, da ja die LAPLACESche Gleichung $\Delta\Phi = 0$ gültig ist. [Dies ist auch sofort aus Gl. (6) abzulesen.] Die bei der Summation entstehenden Abrundungsfehler erhält man aus Tab. 2 durch Bildung der Summe $\Phi_{xx} + \Phi_{yy} + \Phi_{zz}$. Sie liegen in der Größenordnung einer Einheit der letzten angegebenen Stelle.

Zur Auswertung unserer numerischen Ergebnisse für die Φ_{vv} haben wir die negative Ladung, die am NO_2^- -Ion nach Voraussetzung (1) lokalisiert sein soll, mit Hilfe unserer 2. Annahme aufzuteilen versucht*.

*Anmerkung bei der Korrektur: Eine Berechnung der äußeren Feldgradienten unter der Voraussetzung, daß die negative Ladung des Nitritions in einem Punkt lokalisiert werden kann, ergab folgende Ergebnisse:

Wenn die Ladung im Ladungsschwerpunkt lokalisiert wird, beträgt der Feldgradientanteil des NO^- -Ions

$$\text{für } NO_2^-(I) \Phi_{xx} = -0,12863; \Phi_{yy} = -0,08311; \Phi_{zz} = +0,21174$$

$$\text{für } NO_2^-(II) \Phi_{xx} = +0,10432; \Phi_{yy} = -0,00897; \Phi_{zz} = -0,09535$$

$$\text{für } NO_2^-(I+II) \Phi_{xx} = -0,02431; \Phi_{yy} = -0,09208; \Phi_{zz} = +0,11639.$$

Wird die Ladung im Massenschwerpunkt lokalisiert, erhält man

$$\text{für } NO_2^-(I) \Phi_{xx} = -0,11646; \Phi_{yy} = -0,07324; \Phi_{zz} = -0,18970$$

$$\text{für } NO_2^-(II) \Phi_{xx} = +0,11030; \Phi_{yy} = -0,00722; \Phi_{zz} = -0,10308$$

$$\text{für } NO_2^-(I+II) \Phi_{xx} = -0,00616; \Phi_{yy} = -0,08046; \Phi_{zz} = +0,08662.$$

Berechnet man hieraus den gesamten äußeren Feldgradienten, so zeigt sich, daß in beiden Fällen $|\Phi_{yy}|$ und $|\Phi_{zz}|$ von gleicher Größenordnung sind, $|\Phi_{xx}|$ jedoch wesentlich kleiner ist. Der Asymmetrieparameter wäre danach von der Größenordnung 1, was im Widerspruch zum Experiment steht. Ein Modell, bei dem die Ladung des Nitritions in einem Punkt lokalisiert gedacht wird, ist also nicht brauchbar.

Dazu wurde die Ladung am Stickstoff als unbestimmt mit n_N angenommen. Dann muß den beiden zugehörigen Sauerstoffatomen des NO_2^- -Ions die Ladung $-n_N - 1$ zukommen und für jedes einzelne Sauerstoffatom

$$n_O = -\frac{1}{2} (1 + n_N) \quad (7)$$

gelten.

Danach wird der Feldgradientenanteil, der von den Sauerstoffatomen herrührt, unter Verwendung der Zahlenwerte aus Tab. 2:

$$\Phi_{xx} = -0,00969 - 0,00969 \cdot n_N$$

$$\Phi_{yy} = +0,00190 + 0,00190 \cdot n_N$$

$$\Phi_{zz} = +0,007785 + 0,007785 \cdot n_N.$$

Der gesamte äußere Feldgradient ergibt nun unter Verwendung der Werte von Tab. 2 und der vorstehenden Werte

$$\Phi_{xx} = -0,02830 - 0,00976 \cdot n_N$$

$$\Phi_{yy} = +0,03706 - 0,07534 \cdot n_N$$

$$\Phi_{zz} = -0,00877 + 0,08509 \cdot n_N.$$

Damit kann die Ladung n_N am Stickstoff und die Ladungsverteilung im NO_2^- -Ion direkt angegeben werden. Annahmen über die Größe von γ_∞ und über das Kernquadrupolmoment Q des Na^{23} sind nicht nötig. $(1 - \gamma_\infty)Q$ (Gl. 4) wird als Konstante betrachtet. Mit Gl. (1b) folgt daraus:

$$0,1092 = \eta = \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}} = \frac{\Phi_{xx} - \Phi_{yy}}{\Phi_{zz}} = \frac{-0,06536 + 0,06558 \cdot n_N}{-0,00877 + 0,08509 \cdot n_N}$$

bzw. $n_N = +1,14$.

Mit dieser positiven Ladung $n = 1,14$ für das Stickstoffatom und entsprechend (7) einer negativen Ladung von 1,07 am Sauerstoffatom läßt sich nach Gl. (4) das Produkt aus Antishieldingfaktor und Kernquadrupolmoment ermitteln.

$$e^2/h (-0,02830 - 0,01113) \cdot (1 - \gamma_\infty)Q = \mp 490,0 \text{ kHz}$$

$$e^2/h (+0,03706 - 0,08589) \cdot (1 - \gamma_\infty)Q = \mp 610,3 \text{ kHz} \quad (8)$$

$$e^2/h (-0,00877 + 0,09700) \cdot (1 - \gamma_\infty)Q = \pm 1100,3 \text{ kHz.}$$

Von den beiden Vorzeichen auf der rechten Seite dieser Gl. (8) entspricht das eine positiver Kopplung, das andere negativer Kopplung. Eine Entscheidung, welches Vorzeichen richtig ist, läßt sich auf Grund unserer Experimente nicht treffen.

Für das Kernquadrupolmoment von Na^{23} sind 2 Werte in der Literatur zu finden, die von M. PEARL, I. I. RABI und B. SENITZKY¹⁰ durch Atomstrahlexperimente mit Natriumatom im 3^2P_1 -Zustand gewonnen wurden. Nach den letzten Korrekturen durch STERNHEIMER¹¹ kommen für Q^{23} die beiden Werte: $-0,087 \pm 0,010$ barn bzw. $-0,732 \pm 0,024$ barn in Frage (1 barn = 10^{-24} cm^2). Dabei gilt der zuerst genannte Wert als der wahrscheinlichere. Mit $e^2/h = 3,482 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$ und unter Beachtung der Tatsache, daß die Feldgradienten Φ_{rv} die Dimensionen 10^{+24} cm^{-3} haben, sind in Tab. 3 die Werte für γ_∞ bei positiver und negativer Kopplung für die beiden möglichen Werte von Q^{23} angegeben.

Tabelle 3

	γ_∞ ($Q = -0,087$ barn)	γ_∞ ($Q = -0,732$ barn)	Kopplungs- konstante (kHz)	n_N ($\gamma_\infty = -4,53$ $Q = +0,087$ barn)
Φ_{xx}	-3,12	+1,49	- 490,0	-0,11
	+5,12	+0,51	+ 490,0	-5,91
Φ_{yy}	-3,12	+1,49	- 610,3	+0,99
	+5,12	+0,51	+ 610,3	+0,01
Φ_{zz}	-3,12	+1,49	+ 1100,3	+0,87
	+5,12	+0,51	-1100,3	-0,66

Für den Fall positiver Kopplung erhält man also $\gamma_\infty = -3,1$ mit einem Fehler von ca. 20%. Dieser Wert ist etwas niedriger als der von R. M. STERNHEIMER und H. FOLEY⁷ zu $-4,1 \pm 10\%$ und von T. B. DAS und R. BERSOHN⁷ zu $-4,53$ berechnete Wert. Beim Vergleich dieser Werte ist zu berücksichtigen, daß die von diesen Autoren berechneten γ_∞ -Werte für das freie Ion gelten. Da die Berechnung sehr empfindlich vom Radius R der Ionen abhängt, sind Abweichungen zwischen den für das freie Ion berechneten Antishieldingfaktoren und den im Festkörper ermittelten zu erwarten. Die Erniedrigung von

¹⁰ M. PEARL, I. I. RABI and B. SENITZKY, Physic. Rev. **98** (1955) 611.

¹¹ R. M. STERNHEIMER, Physic. Rev. **105** (1957) 158.

$\gamma_{\text{es}}(\text{Na}^+)$ in NaNO_2 entspricht einer Kontraktion der Elektronenhülle des Na^+ -Ions bzw. einer Erniedrigung der Polarisierbarkeit im festen Körper. Wäre die Kopplung negativ, so müßte der Stickstoff gegenüber dem Sauerstoff eine negative Ladung tragen, wie aus der letzten Spalte von Tab. 3 hervorgeht. Außerdem stünde dann der gefundene Antishieldingfaktor in Widerspruch zu den theoretischen Werten.

Unserer Fehlerangabe für γ_{es} liegt die Annahme zugrunde, daß die Parameterbestimmungen der Kristallstrukturanalyse innerhalb der dort⁵ angegebenen Fehlergrenzen richtig sind. Außerdem müssen die zwei Annahmen, die unseren Überlegungen zugrunde liegen, berechtigt sein. Dann ist der obere angegebene Fehler von 20% durch die Fehlergrenze für Q bestimmt. Die Fehler der experimentellen Größen η und e^2qQ/h sind dagegen zu vernachlässigen. Wir haben in der Zwischenzeit Messungen der Temperaturabhängigkeit des Kernresonanzspektrums von Na^{23} in NaNO_2 durchgeführt. Daraus ergibt sich für den Bereich zwischen 20°C und 50°C

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta T} \approx 0,0001/\text{°C} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta \frac{e^2qQ}{h}}{\Delta T} \approx 0,55 \text{ kHz/°C.}$$

Es war von Interesse, den Einfluß des Stickstoffparameters in NaNO_2 auf die Berechnung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Na^{23} zu untersuchen. Den bisher beschriebenen Rechnungen waren die Ergebnisse von CARPENTER⁵ zugrunde gelegt worden. Für die Lage der Stickstoffatome wurden aber von ZIEGLER¹² etwas abweichende Z-Parameter angegeben. Daher wurde auch für diesen Wert der Feldgradient am Ort des Na^{23} berechnet. Die gleiche Rechnung wurde außerdem für die von CARPENTER eingesetzten Extremwerte durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Für die Ladung am Stickstoff ergibt sich aus den Werten von Tab. 4 und Gl. (1b):

Parameter Z des Stickstoffes 0,083 0,1138 0,1188 0,1238

Ladung n_N des Stickstoffes +1, 09 +1, 13 +1, 14 +1, 15.

Danach zeigt sich, daß in unserem Fall die Berechnung der Ladung am Stickstoff nicht sehr stark vom Stickstoffparameter abhängt, obwohl dem CARPENTERSchen Mittelwert ein Winkel von 116° am Stickstoff und ein N—O-Abstand von 1,23 Å im Ion entspricht, während bei ZIEGLER der N—O-Abstand 1,13 Å und der Winkel am Stickstoff 132° betragen. Der Grund für den geringen Einfluß einer

¹² G. E. ZIEGLER, Physic. Rev. 38 (1931) 1040.

Tabelle 4

	$\Phi_{xx}(N)$	$\Phi_{yy}(N)$	$\Phi_{zz}(N)$	Φ_{xz}	Φ_{yy}	Φ_{zz}	Parameter Z_N
N_1	-0,11303	-0,07052	+ 0,18355				0,1188 (CARPENTER: Mittelwert)
N_{II}	+ 0,11295	-0,00672	- 0,10625				
N_{I+II}	- 0,00007	- 0,07724	+ 0,07730	- 0,02830 - 0,00976 · Z	+ 0,03706 - 0,07534 · Z	- 0,00877 + 0,08509 · Z	
N_1	- 0,11385	- 0,07145	+ 0,18530				
N_{II}	+ 0,11244	- 0,00676	- 0,10570				
N_{I+II}	- 0,00141	- 0,07821	+ 0,07960	- 0,02830 - 0,01110 · Z	+ 0,03706 - 0,07631 · Z	- 0,00877 + 0,08739 · Z	
N_1	- 0,11230	- 0,07016	- 0,18245				
N_{II}	+ 0,11333	- 0,00653	- 0,10681				
N_{I+II}	+ 0,00103	- 0,07668	+ 0,07564	- 0,02830 - 0,00866 · Z	+ 0,03706 - 0,07478 · Z	- 0,00877 + 0,08343 · Z	
N_1	- 0,11050	- 0,06882	+ 0,17932				
N_{II}	+ 0,11432	- 0,00631	- 0,10801				
N_{I+II}	- 0,00382	- 0,07513	+ 0,07131	- 0,02830 - 0,00587 · Z	+ 0,03706 - 0,07323 · Z	- 0,00877 + 0,07910 · Z	

Parameteränderung liegt an der Berechnung der Ladung über den Quotienten $(\Phi_{xx} - \Phi_{yy})/\Phi_{zz}$. Die Komponenten des Feldgradienten selbst sind sehr empfindlich gegen Parameteränderung (Tab. 4). Der Einfluß des Stickstoffparameters auf n_N wirkt sich auch auf die Bestimmung von γ_∞ aus.

Diskussion des Ergebnisses

Nach der allgemein diskutierten Resonanzstruktur für das Nitrition



sollte man am Stickstoff eine formale Ladung $n \approx 0$ erwarten. Mit dieser Resonanzstruktur stünde auch der experimentell gefundene $N-O$ -Abstand von 1,23 Å bzw. 1,24 Å im Einklang. Für eine $N-O$ -Einfachbindung errechnet sich der theoretische Wert 1,38 Å, für eine $N=O$ -Doppelbindung 1,18 Å.

Durch die in der vorliegenden Arbeit errechnete formale Ladung von $\approx +1$ am Stickstoff wäre eine Formulierung



naheliegend. Der gefundene $N-O$ -Abstand und der Valenzwinkel am Stickstoff stünden dazu nicht im Widerspruch. Der Stickstoff hätte dabei allerdings nur ein Elektronensextett; es wäre daher zu erwarten, daß das Nitrition sowohl als LEWIS-Säure als auch als LEWIS-Base wirken kann.

Mit unserem Modell der Ladungsverteilung errechnet sich für die spontane Polarisation des NaNO_2 -Kristalls ein Wert von $16,3 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm² für den Anteil der NO_2^- -Dipole und $10,9 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm² für das durch die aus Na^+ und NO_2^- -Ionen aufgebaute Dipolgitter. Die so erhaltene spontane Polarisation von $27,2 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm² ist also größer als der von SAWADA und Mitarbeitern¹³ gewonnene experimentelle Wert von $7 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm². Um diesen experimentellen Wert zu erklären, müßte man dem Stickstoff eine Ladung von $n_N = -0,36$ und den Sauerstoffatomen entsprechend jeweils $n_O = -0,32$

¹³ S. SAWADA, S. NOMURA, S. FUJI and I. YOSHIDA, Physic. Rev., Letters 1 (1958) 230.

zuordnen¹⁴. Diese Ladungsverteilung erscheint uns unwahrscheinlich. Es ist dagegen naheliegend, unter Beibehaltung des oben abgebildeten Modells im Nitrition ein induziertes, dem ursprünglichen entgegengesetzt gerichtetes Moment anzunehmen.

Für weitere Untersuchungen scheint es zweckmäßig, die Annahme, daß die Ladungen punktförmig verteilt sind, aufzugeben und mit einer Ladungsverteilung zu rechnen, wie man sie aus der Elektronendichte-Verteilung im festem Körper erhält. Diese Dichteverteilung soll nach dem bereits mehrfach angewandten Verfahren von WITTE, WÖLFEL und Mitarbeitern¹⁵ in einer weiteren Arbeit ermittelt werden.

Wir sind Herrn Professor Dr. H. WITTE für viele Anregungen und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

¹⁴ M. I. KAY and B. C. FRAZER, Acta Crystallogr. (im Druck). Die geringen Parameteränderungen, die sich durch dieses Neutronenbeugungsexperiment gegenüber den röntgenographischen Untersuchungen ergeben hatten, haben keinen merklichen Einfluß auf die Berechnung der Polarisation.

¹⁵ ALARICH WEISS, H. WITTE und E. WÖLFEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 98; S. GÖTTLICHER, R. KUPHAL, G. NAGORSEN und E. WÖLFEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 133.

Beeinflussung von Elektronen-Austrittspotential und
elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme von *Fe*, *Ni*,
Cu, *Zn* und *Ga* durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei
90°K und 293°K

Von

R. SUHRMANN, H. OBER* und G. WEDLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Hannover

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. Februar 1961)

Filme der oben genannten Metalle werden im Ultrahochvakuum bei 90°K aufgedampft, durch Temperaturerhöhung in einen geordneten Zustand überführt und der Einwirkung von Kohlenmonoxyd bei 90° und 273°K ausgesetzt. Elektrischer Widerstand R , Elektronen-Austrittspotential Φ und lichtelektrische Mengenkonstante M werden in Abhängigkeit von der Belegung n gemessen bzw. aus der spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeit berechnet.

Bei Eisen und Nickel werden R und Φ größer mit zunehmendem n bei 90° und 293°K; die Adsorption ist irreversibel.

Bei Kupfer findet man bei 90°K eine irreversible Adsorption in der gleichen Menge wie bei Nickel und Eisen. Die Zunahme von R ist jedoch bei 90°K bedeutend größer, und Φ nimmt ab. Die Adsorption und die Änderungen von R und Φ können durch Erwärmen auf 293°K rückgängig gemacht und durch darauf folgendes Einkühlen wieder herbeigeführt werden. Die Adsorption bei Zimmertemperatur ist völlig reversibel und führt nur unter einem Gleichgewichtsdruck $> 10^{-4}$ Torr zu gleichartigen Änderungen von R und Φ wie bei 90°K.

Bei Zink und Gallium ist weder eine Adsorption noch eine Änderung von R und Φ festzustellen.

Einleitung

Die Veränderung des Elektronen-Austrittspotentials Φ von Metalloberflächen bei der Adsorption von Fremdmolekülen erlaubt Rückschlüsse auf die Polarisation der adsorbierten Molekel; die Veränderung

* Vgl. auch H. OBER, Dissertation Hannover 1959.

des elektrischen Widertandes R lässt eine Beeinflussung des Elektronengases erkennen.

Änderungen des Austrittspotentials von einigen der oben genannten Metalle bei CO -Adsorption wurden von TOMPKINS¹, MIGNOLET² und SACHTLER³ ermittelt, Änderungen des elektrischen Widerstandes von ALLEN (Cu)⁴ sowie von SUHRMANN und Mitarbeitern⁵.

Da Φ und R häufig durch Struktureinflüsse verändert werden können, ist es zweckmäßig, diese Größen an ein und derselben Probe gleichzeitig zu ermitteln. Die Auswahl der Metalle in der vorliegenden Arbeit erfolgte nach dem Gesichtspunkt der Auffüllung der 3d-Schale.

Meßmethode und Apparatur

Ein Blockdiagramm der verwendeten Ultrahochvakuum-Apparatur zeigt Abb. 1. Die Apparatur war ohne Verwendung von Schliffen und Hähnen aus Jenaer Geräteglas 20 hergestellt. Die Meßzelle Z und

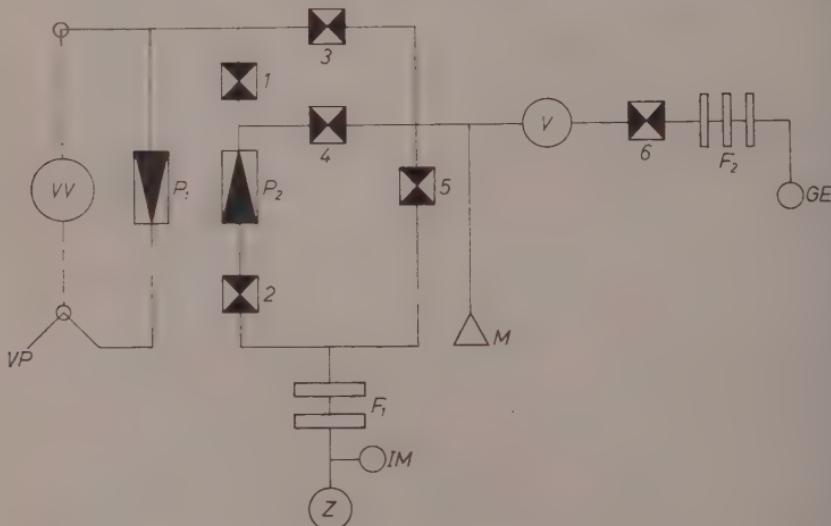


Abb. 1. Blockdiagramm der Ultrahochvakuum-Apparatur: VP Vorvakuum-pumpe; VV Vorvakuum; P_1, P_2 Quecksilber-Diffusionspumpen; 1 bis 6 Quecksilber-Manometerventile; F_1, F_2 Kühlfallen ($90^\circ K$); M McLEODSches Manometer; GE Entwicklung von CO ; V Gasvorratskolben; IM Ionisationsmanometer; Z Meßzelle

¹ G. CULVER, J. PRITCHARD and F. C. TOMPKINS, a) in Solid/Gas Interface, Proc. of the Second International Congress of Surface Activity II, London 1957;
b) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 741.

die Diffusionspumpen P_1 , P_2 bestanden aus Jenaer Duranglas 50. Z ist in Abb. 2 dargestellt. Unter Beachtung der bei der Erzeugung von Ultrahochvakuum notwendigen Maßnahmen erhielt man Drucke $<10^{-9}$ Torr. Sämtliche Filme wurden unter diesem Vakuum bei 90°K aufgedampft und bei höherer Temperatur getempert (Fe , Ni , Zn bei 100°C , Cu bei 70 bis 80°C , Ga etwas über 90°K).

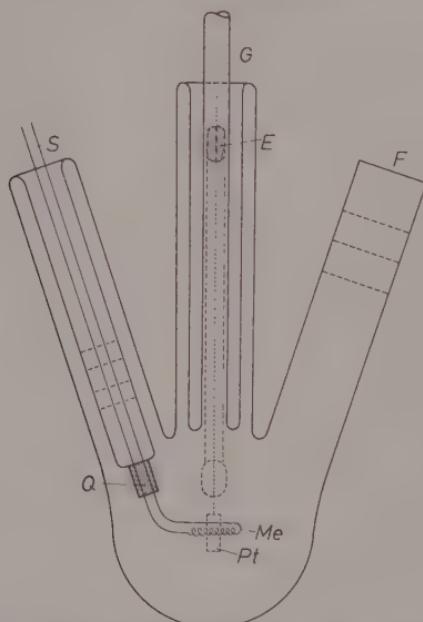


Abb. 2. Meßzelle für die gleichzeitige Messung von Widerstand und lichtelektrischer Empfindlichkeit: Me Aufdampfwendel (gleichzeitig Anode für den Photoelektronenstrom); S Stromzuführungen; Q Quarz-Quetschfuß mit Übergangsstück auf Duran; Pt Kontakt-Platinfolien (vor und hinter der Zeichenebene) für Messungen des Film-Widerstandes; E eingeschmolzene Durchführungen; F Quarz-Fenster für die UV-Belichtung des Films (mit Übergangsstück auf Duran); G Gaseinleitungsrohr

² F. BLOYAET, L. d'OR et J. MIGNOLET, in: Reactions superficielles des gaz sur les métaux, 6^eme Réunion de la société de chimie physique (1956), p. 275.

³ G. J. H. DORGELO und W. M. H. SACHTLER, Naturwissenschaften **46** (1959) 576.

⁴ J. A. ALLEN, Thesis University of Bristol 1952.

⁵ a) R. SUHRMANN und K. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 70; b) G. WEDLER, Dissertation Braunschweig 1955; c) R. SUHRMANN und G. WEDLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 748; d) R. SUHRMANN, G. WEDLER und HJ. HEYNE, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 336.

Das Kohlenmonoxyd wurde aus $Ca(COO)_2$ bei 350 bis 400 °C durch thermische Zersetzung gewonnen.

Die Durchführung einer Meßreihe erfolgte in der Weise, daß man den getemperten Film mit einem Temperaturbad auf die Meßtemperatur brachte, seinen Widerstand R und seine spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit I ermittelte und abgemessene Mengen CO einwirken ließ. R wurde gemessen als Funktion der Beobachtungszeit, I vor jeder neuen CO -Zugabe (vgl. Abb. 3, 5 bis 8).

Die Widerstandsmessung erfolgte mit einer WHEATSTONESCHEN Brücke. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer mit einer Stromempfindlichkeit von $1,4 \cdot 10^{-8}$ A pro Millimeter Skalenteile bei 4 m Skalenabstand.

Die lichtelektrische Empfindlichkeit I wurde unter Verwendung einer mit der Thermosäule geeichten Vergleichszelle in Elektronen pro Lichtquant ermittelt. Aus ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung wurden nach der Theorie von FOWLER das Austrittspotential ϕ und der Logarithmus $B \equiv \log M$ der Mengenkonstante M berechnet⁶.

Zur spektralen Zerlegung der Strahlung einer Quarz-Quecksilberlampe diente ein Quarz-Spiegelmonochromator. Die Strahlungsverluste im Quarz-Fenster F der Meßzelle Z (Abb. 2) wurden bei der Berechnung von I berücksichtigt.

Die Bestimmung der Menge des vom Metall-Film adsorbierten CO ist besonders schwierig, da in den eingekühlten Fallen F_1 (Abb. 1) größere Gasmengen durch reversible und irreversible Adsorption festgehalten werden. Um die am Film adsorbierte Menge angenähert angeben zu können, wurde daher die Adsorption in den Kühlfallen F_1 in Blindversuchen ermittelt und bei den Messungen entsprechend berücksichtigt.

Nach jedem Versuch wurde der Metallfilm herausgelöst und die Metall-Menge kolorimetrisch bestimmt.

Versuchsergebnisse

1. Eisen und Nickel

Zur Herstellung der Fe - und Ni -Filme diente vakuumgeschmolzener Draht der Firma Heraeus, Hanau. Die Metallwendel wurde zunächst

⁶ Vgl. SIMON-SUHRMANN, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 26 ff.; sowie R. SUHRMANN, G. WEDLER und E.-A. DIERK, Z. physik. Chem. Neue Folge 18 (1958) 255.

in Wasserstoff von 10 Torr geglüht und dann zur weiteren Reinigung im Ultrahochvakuum so hoch erhitzt, daß ein dickerer Film aufdampfte, den man nicht als Versuchsfilm verwendete.

Das Austrittspotential Φ_0 der getemperten *Fe-Filme* lag mit 4,72 V um $\Delta\Phi_0 = 0,55$ V über dem der ungetemperten. Die Schichtdicke d betrug 120 bis 140 Å, entsprechend einer Belegung Z von 10,1 bis $11,6 \cdot 10^{16}$ Metall-Atomen pro Quadratzentimeter Film. Der Widerstands-Temperaturkoeffizient $\alpha \equiv \frac{1}{R_{293^\circ}} \cdot \frac{R_{293^\circ} - R_{90^\circ}}{203}$ ergab sich zu $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Grad $^{-1}$. Für kompaktes Material beträgt er $\alpha' = 4,7 \cdot 10^{-3}$ Grad $^{-1}$.

Bei zwei *Ni-Filmen* waren die entsprechenden Werte: $\Phi_0 = 5,02$ bzw. 5,07 V; $\Delta\Phi_0 = 0,41$ bzw. 0,47 V; $d = 59$ bzw. 97 Å; $Z = 5,9 \cdot 10^{16}$ bzw. $9,1 \cdot 10^{16}$ Metall-Atome pro Quadratzentimeter Film; $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Grad $^{-1}$; $\alpha' = 4,7 \cdot 10^{-3}$ Grad $^{-1}$.

Wie bereits in früheren Arbeiten^{5c,5d} gezeigt wurde, nimmt der Widerstand von *Ni-Filmen* bei 90°K und 273°K mit zunehmender Belegung mit *CO* bis zu einem Maximalwert R_m zu. Die Zunahme $\Delta R_m/R_m$ beträgt in den vorliegenden Versuchen bei 90°K 55 bis 74%, bei 293°K 40 bis 50%. Bei dieser maximalen Widerstandszunahme* ist die Belegung mit *CO* etwa monomolekular (2 bis $3 \cdot 10^{15}$ Molekülen pro Quadratzentimeter Makrooberfläche). Das Elektronen-Austrittspotential Φ steigt mit zunehmender Belegung bis zu Φ_m (Zunahme $\Delta\Phi_m$) [vgl. Tab. 1]. Eine genauere Angabe des Φ_m -Wertes ist nicht möglich, weil die langwellige Grenze der photoelektrischen Empfindlichkeit durch die *CO*-Adsorption unter die vom Monochromator noch durchgelassene Wellenlänge fällt. Daraus ergibt sich, daß das Austrittspotential über 6 Volt beträgt, $\Delta\Phi_m$ also über 1 Volt, in Übereinstimmung mit Kontaktpotential-Messungen von MIGNOLET² und TOMPKINS¹. Der von SACHTLER³ mit der MIGNOLETSchen Methode erhaltene Wert von $\Delta\Phi_m = 0,4$ Volt fällt heraus.

Bei den untersuchten *Fe-Filmen* beobachteten wir ebenfalls eine gleichzeitige Zunahme von R und Φ , wie Tab. 1 zu entnehmen ist. Die erhaltenen Effekte liegen in der gleichen Größe wie bei den *Ni-Filmen*. Auch hier wird das *CO* in einer etwa monomolekularen Schicht adsorbiert.

* Wird die Widerstandsänderung ΔR nicht auf den Anfangswert R_0 bezogen, sondern auf den Endwert R_m , so ist $-\Delta R/R_m$ die relative Leitfähigkeitsänderung, denn es ist $\Delta R/R_m = (R_m - R_0)/R_m = 1 - R_0/R_m = 1 - \frac{\lambda_m}{\lambda_0} = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$; $\Delta R_m/R_m$ gibt also die maximale Leitfähigkeitsabnahme wieder.

Tabelle 1. Relative maximale Widerstandsänderung $\Delta R_m/R_m \cdot 10^3$, Austrittspotential Φ_0 der unbesetzten Oberfläche, Austrittspotential Φ_m der belegten Oberfläche und maximale Änderung $\Delta\Phi_m$ des Austrittspotentials bei der Adsorption von Kohlenmonoxyd an Metallfilmen der Schichtdicke d

Metall	Temperatur	$\Delta R_m/R_m \cdot 10^3$	Φ_0 [Volt]	Φ_m [Volt]	$\Delta\Phi_m$ [Volt]	$\Delta\Phi_m$ anderer Autoren [Volt]
Fe $d \approx 130 \text{ \AA}$	90°	- 35 bis - 50	4,71	> 6	> 1	$\pm 1,68^1$
	293°	+ 40 bis + 52	4,72	> 6	> 1	$\pm 1,33^2$
Ni $d \approx 90 \text{ \AA}$	90°	- 55 bis - 74	5,02	> 6	> 1	$\pm 1,38^1; \pm 1,2$ bis $1,35^2$
	293°	- 40 bis - 50	5,07	> 6	> 1	$\pm 0,4^3$
Cu $d \approx 80 \text{ \AA}$	90°	- 146 bis - 217	4,89	4,59	- 0,30	- 0,30 ¹
	293°	- 16 bis - 21	4,89	-*	-*	- 0,30 ²
Zn $d \approx 55 \text{ \AA}$	90°	0	4,32	4,32	0	- 0,08 ²
	293°	0	4,32	4,32	0	
Ga $d \approx 400 \text{ \AA}$	90°	0	4,40	4,40	0	

* Infolge des zu hohen Gasdruckes konnte lichtelektrisch nicht gemessen werden.

2. Kupfer

Die Cu-Filme wurden erhalten durch Verdampfen spektralreinen Kupfers der Firma Johnson, Matthey u. Co., London, aus einer Wolframwendel. Wie bei Eisen und Nickel ging eine Vorbehandlung mit Wasserstoff voraus. Der erste aufgedampfte Film wurde verworfen.

Die Austrittspotentiale Φ_0 der getemperten Cu-Filme lagen mit 4,89 Volt um $\Delta\Phi_0 = 0,50$ Volt über denen der ungetemperten Filme. Die Schichtdicke d betrug etwa 80 Å, entsprechend einer Belegung von $Z = 6,8 \cdot 10^{16}$ Metall-Atomen pro Quadratzentimeter Film. Der Widerstands-Temperaturkoeffizient ergab sich zu $\alpha = 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ gegenüber einem Wert von $\alpha' = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ beim kompakten Kupfer.

Aus Abb. 3 und 3a ist zu entnehmen, daß die Einwirkung von CO auf einen Cu-Film bei 90°K zu einer starken Widerstandszunahme* von insgesamt $\Delta R/R_0 = 280\%$ führt, entsprechend $\Delta R/R_m = 217\%$.

* Gleiche maximale Widerstandszunahmen findet J. A. ALLEN⁴, ohne jedoch Angaben über die Menge des adsorbierten Gases zu machen.

bei einer Belegung von $2 \cdot 10^{15}$ Molekülen pro Quadratzentimeter. Gleichzeitig nimmt das Austrittspotential zunächst ab um 0,30 Volt nach der 4. Zugabe bei einer Besetzung von etwa $0,7 \cdot 10^{15}$ Molekülen/cm² und anschließend wieder zu um 0,04 Volt bei etwa $1,0 \cdot 10^{15}$ Molekülen/cm². Bei weiterer CO-Adsorption von $1,0 \cdot 10^{15}$ Molekülen/cm² bis zur monomolekularen Belegung bei etwa $2 \cdot 10^{15}$ Molekülen/cm² nimmt Φ

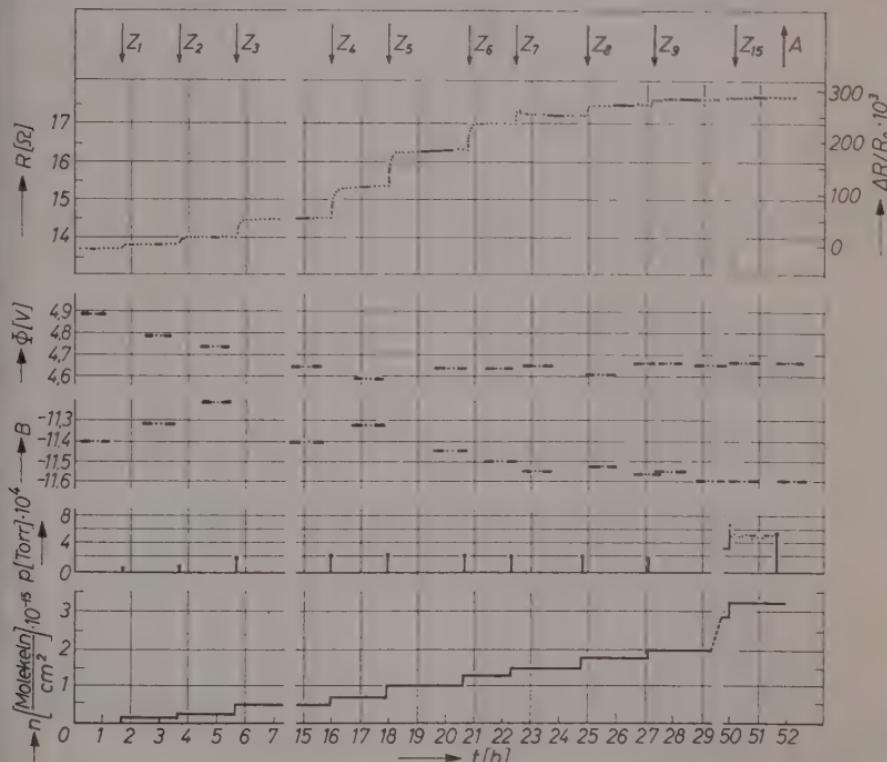


Abb. 3. Adsorption von CO an einem Cu-Film bei 90°K. a) Widerstandszunahme; b) Abnahme des Austrittspotentials Φ ; c) Änderung der logarithmischen Mengenkonstante B ; d) Zugabe- und Gleichgewichtsdruck p ; e) adsorbierte Menge. Pfeil nach unten: Zugabe von CO; Pfeil nach oben: Abpumpen

nur noch um 0,02 Volt zu, obwohl R noch um 108% ansteigt. Aus dem Gang von B (Abb. 3) ersieht man, daß M und damit die Zahl der emittierenden Zentren zunächst um 50% zunimmt ($|B|$ wird kleiner!) und dann wieder auf die Hälfte dieses Maximalwertes absinkt. Die Abnahme des Elektronenaustrittspotentials nach den ersten vier Gaszugaben und die geringfügige Zunahme nach der fünften Gaszugabe

zeigen sich besonders deutlich in Abb. 4. In ihr sind die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven in der Auftragung nach FOWLER dargestellt.

Das bei 90°K bis zur monomolekularen Belegung adsorbierte CO lässt sich durch Abpumpen nicht von der Filmoberfläche entfernen. Läßt man das Gas hingegen bei 293°K auf einen Cu-Film einwirken

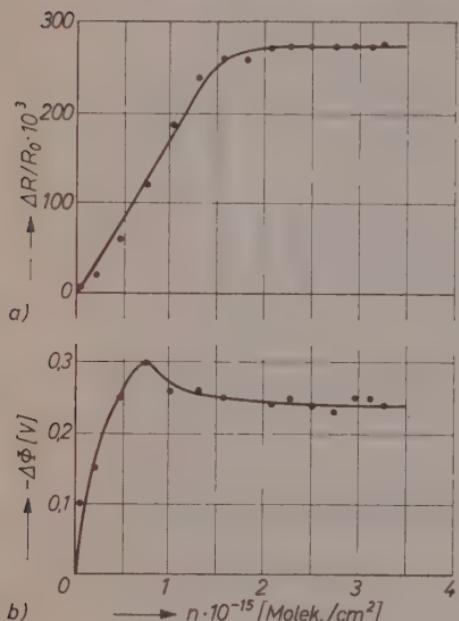


Abb. 3a

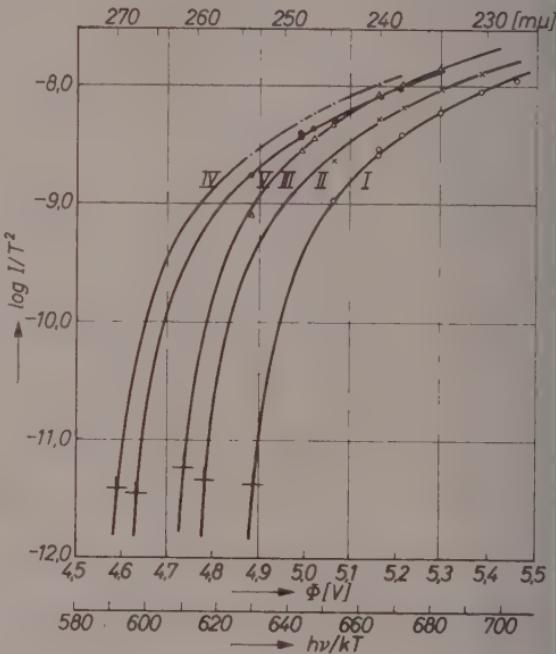


Abb. 4

Abb. 3a. Adsorption von CO an einem Cu-Film bei 90°K. Widerstandszunahme $\Delta R/R_0 \cdot 10^3$ (a) und Abnahme des Austrittspotentials $-\Delta\Phi$ (b) in Abhängigkeit von der Belegung n mit CO-Molekülen

Abb. 4. Verschiebung der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve eines Cu-Films in der Auftragung nach FOWLER nach der Adsorption von Kohlenmonoxid bei 90°K (vgl. Abb. 3 und 3a). I freier Film; II, III, IV, V der gleiche Film nach der 1., 2., 4. bzw. 5. Gaszugabe. Austrittspotential und logarithmische Mengenkonstante sind durch die Koordinaten der Kreuze gegeben (Abszisse Φ in V, Ordinate $B = \log M$)

(Abb. 5), so erfolgt die Adsorption und damit die Widerstandszunahme und die Abnahme von Φ weitgehend reversibel. Die Widerstandszunahme ist stark abhängig vom Gleichgewichtsdruck über der Filmoberfläche; sie beträgt z.B. bei einem Gleichgewichtsdruck von

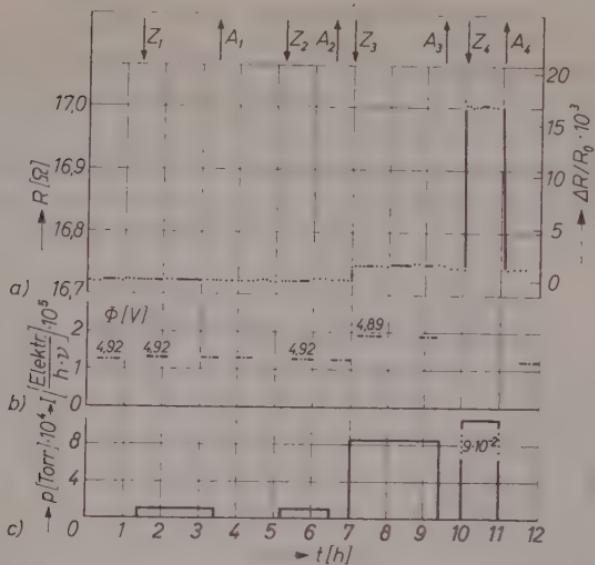


Abb. 5. Adsorption von CO an einem Cu -Film bei $293^\circ K$. a) Widerstandszunahme; b) lichtelektrische Empfindlichkeit für $\lambda = 239,9 m\mu$; die Zahlen geben das Austrittspotential an; c) Zugabe- und Gleichgewichtsdruck p

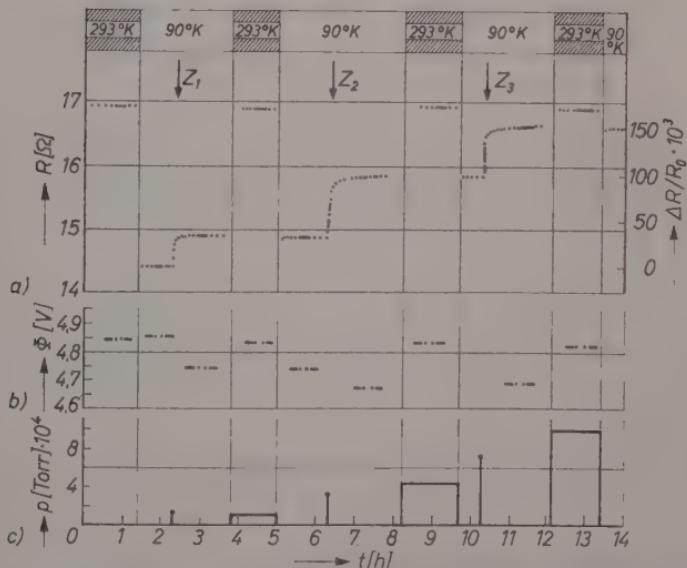


Abb. 6. Adsorption von CO an einem Cu -Film bei $90^\circ K$ und $293^\circ K$. a) Widerstandszunahme; b) Austrittspotential Φ ; c) Zugabe- und Gleichgewichtsdruck p

$9 \cdot 10^{-2}$ Torr etwa 16%. Die zugehörige adsorbierte Menge ist nur ungenau zu bestimmen und dürfte etwa einer halbmolekularen Belegung entsprechen. Die Widerstandszunahme pro adsorbiertem Moleköl ist also bei 293°K wesentlich geringer als bei 90°K.

Eine Bestimmung von Φ und B ist bei dem hohen Gleichgewichtsdruck von $9 \cdot 10^{-2}$ Torr wegen der Stoßionisierung nicht möglich. Da die photoelektrische Empfindlichkeit I bei 239,9 m μ , also in der Nähe

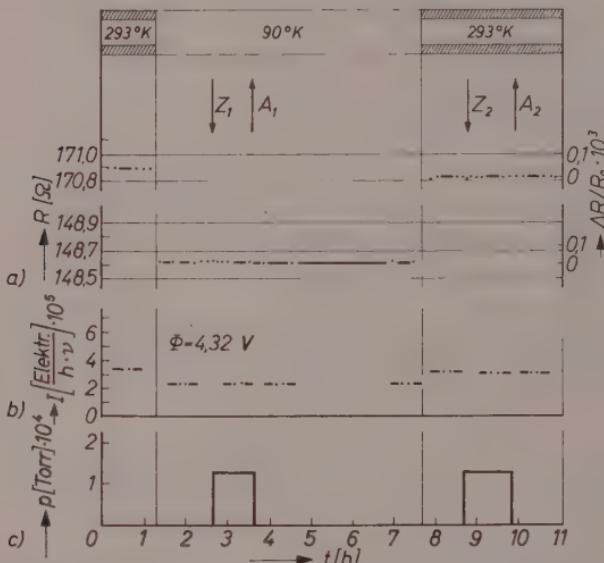


Abb. 7. Einwirkung von CO auf einen Zn -Film bei 90°K und 293°K. a) Widerstand; b) lichtelektrische Empfindlichkeit für $\lambda = 275,3 \text{ m}\mu$; c) Zugabe- und Gleichgewichtsdruck p ; b) lichtelektrische Empfindlichkeit für $\lambda = 275,3 \text{ m}\mu$; dem Austrittspotential $\Phi = 4,32 \text{ V}$ entspricht die langwellige Grenze $\lambda_0 = 287 \text{ m}\mu$; c) Zugabe- und Gleichgewichtsdruck p

der langwelligen Grenze λ_0 ($\Phi = 4,92 \text{ V}$ entspricht $\lambda_0 = 252 \text{ m}\mu$), nach dem Abpumpen (A_2 und A_4) gleich ist der des unbesetzten Films (b in Abb. 5), werden alle unter Gasdruck adsorbierten CO -Moleküle wieder abgepumpt.

Die unterschiedliche Adsorption des CO bei 90°K und 293°K geht besonders eindrucksvoll aus dem in Abb. 6 dargestellten Versuch hervor. In diesem Versuch wurde zwischen den einzelnen Gaszugaben bei 90°K bei abgesperrter Meßzelle die Temperatur auf 293°K erhöht. Man erkennt, daß dabei das adsorbierte Gas desorbiert wird (c in Abb. 6), das Austrittspotential auf den Wert der freien Schicht zurückgeht

(b) und daß der Widerstand den der unbesetzten Schicht bei 293°K annimmt, da der Gleichgewichtsdruck so niedrig ist, daß bei 293°K praktisch kein CO adsorbiert wird. Nach erneuter Einkühlung der abgesperrten Zelle wird alles bei 293°K abgegebene Gas wieder adsorbiert, und die einzelnen Meßgrößen stellen sich wie vorher ein. Die Mengenkonstante ändert sich während des Versuches nur unwesentlich.

3. Zink

Die Zinkfilme wurden hergestellt durch Verdampfen von 99,99 Zink aus einer Molybdänwendel. Wie bei den vorhergehenden Metallen wurde auch beim Zink das Metall zunächst in Wasserstoff geglüht und der erste im Ultrahochvakuum erhaltene Film nicht als Versuchsfilm verwendet. Das Austrittspotential der Zn-Filme ändert sich beim Tempern nicht, die Mengenkonstante nimmt unwesentlich ab; Φ_0 betrug 4,32 Volt, die Schichtdicke d etwa 50 Å, die Belegung Z etwa $3,3 \cdot 10^{16}$ Metall-Atome pro Quadratzentimeter Film. Der Widerstands-Temperaturkoeffizient α liegt mit $0,64 \cdot 10^{-3}$ Grad $^{-1}$ wieder wesentlich unter dem des kompakten Materials $\alpha' = 4,1 \cdot 10^{-3}$ Grad $^{-1}$.

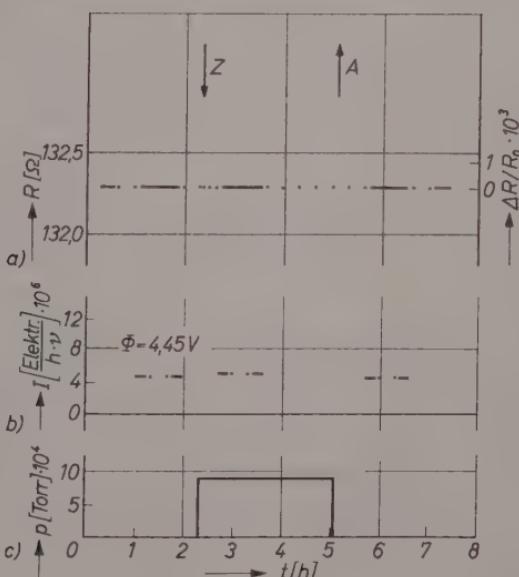


Abb. 8. Einwirkung von CO auf einen Ga-Film bei 90°K. a) Widerstand; b) lichtelektrische Empfindlichkeit für $\lambda = 269,9 \text{ m}\mu$; c) Zugabe- und Gleichgewichtsdruck p

Abb. 7 lässt erkennen, daß *CO* unter einem Druck von $1,5 \cdot 10^{-4}$ Torr an einem reinen Zinkfilm weder bei 90°K noch bei 293°K adsorbiert wird, denn der gemessene Gleichgewichtsdruck in Abb. 7c entspricht dem berechneten Zugabedruck und bleibt bis zum Abpumpen unverändert. Widerstand, lichtelektrische Empfindlichkeit *I* und Austrittspotential werden dementsprechend nicht beeinflußt. Bei Einwirkung von *CO* auf Kupfer bei 90°K waren unter einem Gleichgewichtsdruck von 10^{-4} Torr bereits die monomolekulare Besetzung und die maximale Änderung von Widerstand und Austrittspotential erreicht.

Die Abnahme der spektralen Empfindlichkeit *I* für $\lambda = 275,3\text{ m}\mu$ (also dicht an der langwelligen Grenze) bei 90° gegenüber der bei 293°K ist durch die Temperaturabhängigkeit der Elektronenenergie bedingt.

Das Fehlen einer Adsorption stimmt überein mit den Angaben von TRAPNELL⁷, während MENOLET² eine Änderung des Austrittspotentials um $-0,08$ Volt bei 77°K angibt. In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch selbst dicht an der gegen Adsorption sehr empfindlichen langwelligen Grenze keine Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit *I* (Abb. 7b) festgestellt werden.

4. Gallium

Gallium von $99,45\%$ Reinheit (Firma Schuchardt, München) wurde nach dem Glühen in Wasserstoff im Ultrahochvakuum aus einer Wolframwendel verdampft und der erste Film verworfen. *Ga*-Filme lassen sich nicht tempern, da sie schon bei Raumtemperatur koagulieren. Zur Stabilisierung des Widerstandes wurde daher die Kühlung lediglich kurzzeitig entfernt. Bei diesem Ordnungsvorgang änderte sich das Austrittspotential nicht; es betrug $\Phi_0 = 4,45$ Volt. Bei $d = 330\text{ \AA}$ beträgt die Belegung $Z = 19 \cdot 10^{16}$ Metall-Atome pro Quadratzentimeter Film.

Wie Abb. 8 zeigt, bleiben auch hier, wie bei Zink, *R*, *I*, Φ und *p* unverändert, da auch bei *Ga* keine Adsorption bei einem Gleichgewichtsdruck von $8 \cdot 10^{-4}$ Torr eintritt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie unterstützten diese Untersuchungen in dankenswerter Weise durch Bereitstellung von Sachmitteln.

⁷ B. M. W. TRAPNELL, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **218** (1953) 566.

Die Schwingungsspektren von $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi(CH_3)_3$

Von

HERMANN BUCHERT und WERNER ZEIL

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Karlsruhe

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. März 1961)

Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Ultrarot- und RAMAN-Spektren des $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi(CH_3)_3$ wurden vermessen. Eine vollständige Zuordnung der beobachteten Spektren zu den von der Theorie geforderten Normalschwingungen wurde für die beiden erstgenannten Moleküle durchgeführt; sie wird verglichen mit der Zuordnung für die Trimethylsilylhalogenide.

Für das bisher nicht beschriebene Trimethyläthylsilylsilan wird eine Darstellungsmethode angegeben.

In einigen Arbeiten der letzten Zeit haben wir uns mit molekulophysikalischen Untersuchungen zur Kenntnis der Eigenschaften des sp-hybridisierten C-Atoms sowie der von ihm ausgehenden σ - und π -Bindungen beschäftigt. Wir haben dazu die Mikrowellenspektren von Nitrilen¹ und Acetylenen² aufgenommen. Weiterhin wurden an einer Reihe von Acetylenderivaten kernresonanzspektroskopische Untersuchungen³ durchgeführt. Mit diesen Untersuchungen wurden die C—C-Abstände der von einem sp-hybridisierten C-Atom ausgehenden Bindungen und damit der kovalente Radius des sp-hybridisierten

¹ W. ZEIL und J. H. PFROMMER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 938.

² W. ZEIL, M. WINNEWISSE, H. K. BODENSEH und H. BUCHERT, Z. Naturforsch. **15a** (1960) 1011.

³ H. HEEL und W. ZEIL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 962.

C-Atoms sowie die Elektronegativität und die magnetische Anisotropie desselben bestimmt. Außerdem haben wir die Polarisierbarkeitsänderung der C≡C-Bindung von sieben Derivaten des Tertiärbutyl-acetylens durch Vermessung der Intensität und des Depolarisationsgrades der entsprechenden RAMAN-Linie bestimmt⁴.

In jüngster Zeit haben wir unsere Arbeiten auch auf solche Verbindungen ausgedehnt, bei denen das sp-hybridisierte C-Atom an Silicium gebunden ist. In dieser Veröffentlichung soll über die Schwingungsspektren des Trimethyläthinylsilans sowie des Bis-trimethylsilylacetylens berichtet werden. Weiterhin wurden die Spektren des am sp-hybridisierten C-Atom deuterierten Trimethyläthinylsilans vermessen. Die ebenfalls aufgenommenen Kernresonanzspektren der Verbindungen zeigen das erwartete Verhalten.

Experimentelles

Das Bis-trimethylsilylacetylen haben wir nach den Angaben von FRISCH und YOUNG⁵ synthetisiert. Für das Trimethyläthinylsilan und das Trimethyläthinylsilan-d₁ haben wir selbst eine Synthese entwickelt:

1. Darstellung

Ein trockener Vierhalskolben, der mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühlrohr ausgerüstet war, wurde mit 24 g Natrium und 250 ml *n*-Dibutyläther beschickt und dann mit Stickstoff gespült. Nach der Zugabe von 0,125 g Ölsäure und 0,08 g Aluminiumstearat wurde das Natrium bei 110°C feinst pulverisiert. In die auf diese Weise dargestellte Natriumdispersion wurde 1 bis 2 Stunden Acetylen eingeleitet, bis das Natrium vollkommen in Natrium-acetylid übergeführt war^{6,7}. Dann wurden 115 g (0,75 Mol) Trimethylbromsilan bzw. 83,5 g Trimethylchlorsilan langsam in den Kolben getropft; dabei wurde die Temperatur durch Eiskühlung unter -6°C gehalten. Nach sechsstündigem Rühren ließen sich 29,1 g rohes Trimethyläthinylsilan aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren. Ausbeute: 39,4%. Wenn man Trimethylchlorsilan als Ausgangsmaterial verwendet, erhält man 28,5 g rohes Reaktionsprodukt, das entspricht einer Ausbeute von 38,6%. Die Trimerhylhalogensilane spalten Äther. Diese Reaktion machte sich auch bei dem hier beschriebenen Syntheseweg störend bemerkbar; so konnten 22,1 g Hexamethylsiloxan aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden, das gleichzeitig bei dieser Nebenreaktion entstandene Butylechlorid wurde ultrarot-spektroskopisch nachgewiesen. Stellt man

⁴ H. PFÖRTNER und W. ZEIL, unveröffentlicht.

⁵ K. C. FRISCH and R. B. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 4853.

⁶ T. F. RUTLEDGE, J. org. Chemistry **22** (1957) 649.

⁷ E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **45** (1949) 714.

das Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak her und verfährt sonst wie oben beschrieben, so erhält man nur 8 bis 10 g Trimethyläthinylsilan aus einem molaren Ansatz, d.h. etwa 8 bis 10% d. Th. Die oben beschriebene Synthese ergibt höhere Ausbeuten an Trimethyläthinylsilan, weil das nach dieser Vorschrift dargestellte Natriumacetylid nicht zerkleinert werden muß. Das rohe Trimethyläthinylsilan war noch durch Hexamethylsiloxan und Butylchlorid verunreinigt. Um diese beiden Substanzen vollständig aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, wurde die folgende Reinigungsmethode angewandt:

2. Reindarstellung des Trimethyläthinylsilans

Zu 0,75 Mol Äthylmagnesiumbromid in 500 ml *n*-Dibutyläther wurden langsam 0,75 Mol Trimethyläthinylsilan getropft. Dieses Reaktionsgemisch wurde dann 12 Stunden bei Zimmertemperatur und danach noch 1 Stunde bei 50°C gerührt. Dann wurde das Hexamethylsiloxan im Vakuum abdestilliert. In der vorgeschalteten Kühlgefalle (-78°C) befand sich neben Hexamethylsiloxan und *n*-Dibutyläther stets noch etwas Trimethyläthinylsilan, das sich in der breiigen Reaktionsmischung nicht zur GRIGNARDSchen Verbindung umgesetzt hatte.

Nach dieser Destillation wurden 20 ml Wasser in den Kolben getropft, um das Trimethyläthinylsilan aus seiner GRIGNARDSchen Verbindung freizumachen. Das Reaktionsprodukt konnte nach zweistündigem Rühren abdestilliert werden, dabei mußte die Sumpftemperatur auf etwa 120°C gesteigert werden. Das auf diese Weise gereinigte Trimethyläthinylsilan wurde dann noch über eine JANTZEN-Kolonne (1 m Länge, 6 m Spirale) destilliert:

Faktion I:	$48,0^{\circ} - 51,0^{\circ}\text{C}$	12,5 g	n_D^{20}	1,3872
Faktion II:	$51,0^{\circ} - 53,2^{\circ}\text{C}$	10,0 g		1,3892
Faktion III:	$53,2^{\circ} - 53,4^{\circ}\text{C}$	4,0 g		1,3892
Faktion IV:	$53,4^{\circ} - 53,5^{\circ}\text{C}$	24,0 g		1,3892
Faktion V:	$53,5^{\circ} - 53,7^{\circ}\text{C}$	3,5 g		1,3892
Rückstand :		3,0 g		1,3880

3. Darstellung von Trimethyläthinylsilan-d₁

Die Synthese dieser Verbindung wurde analog der Synthese der nicht-deuterierten Verbindung ausgeführt, lediglich bei der Zersetzung der GRIGNARD-Verbindung des Trimethylsilylbromacetylens wurden 22 g schweres Wasser anstatt normalem Wasser verwendet. Die Reinigung wurde dann wie oben beschrieben fortgesetzt.

4. Analysenwerte und physikalische Daten des Trimethyläthinylsilans

Die Fraktionen III und IV wurden für die Aufnahme der Ultrarot- und RAMAN-Spektren verwandt, desgleichen wurden mit ihnen die

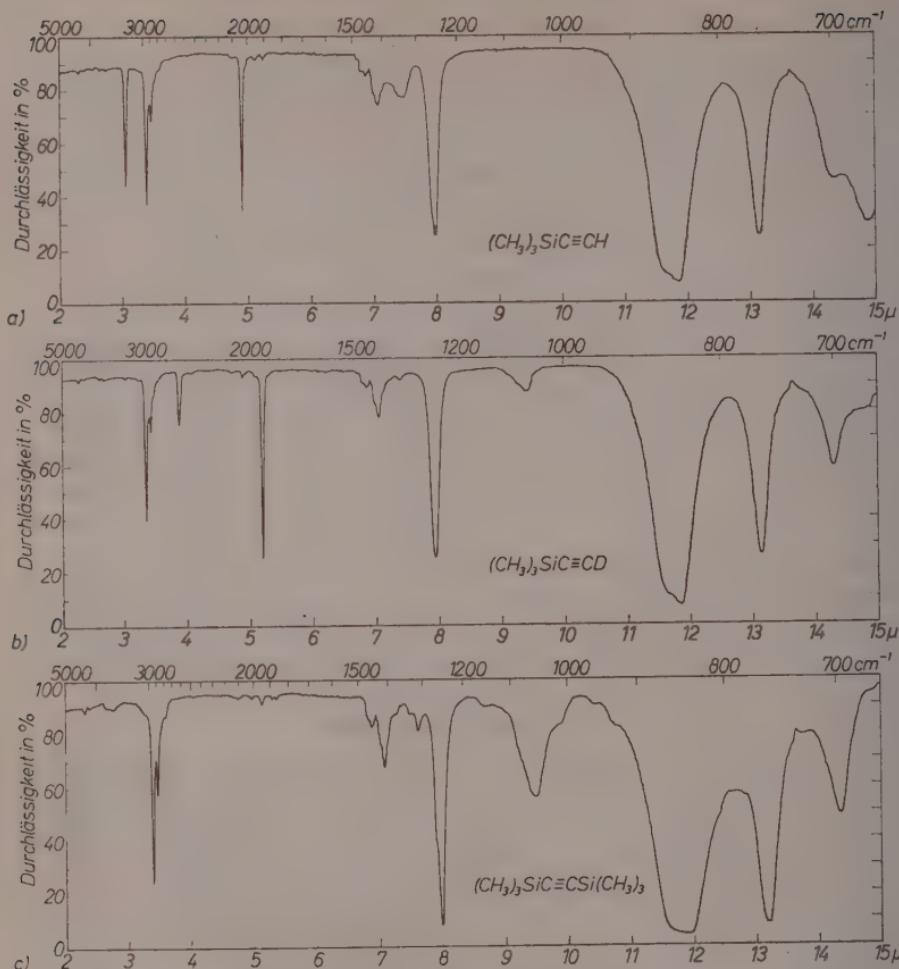


Abb. 1 a—c. Ultrarot-Spektren der Verbindungen. a) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCH}$; b) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCD}$; c) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3$

nachstehend angegebenen physikalischen Konstanten des Trimethyläthinylsilans bestimmt. Eine gaschromatographische Analyse ergab, daß die beiden Fraktionen keine Verunreinigungen mehr enthielten. Die durchgeföhrte Elementaranalyse ergab für die Fraktionen III und IV folgendes Ergebnis:

	$\%$ H	$\%$ C
theoretisch	10,26	61,14
gefunden	10,8	61,2

Physikalische Konstanten	$(CH_3)_3SiC=CH$	$(CH_3)_3SiC=CD$
Brechungsindex n_D^{20}	1,389 ₂	1,389 ₆
Dichte d_4^{25}	0,701 ₁	0,708 ₉
Dipolmoment	$0,66 \pm 0,04 D$	
Siedepunkt	53,5 °C	53,5 °C

Das Dipolmoment wurde in Heptan als Lösungsmittel bestimmt; die Auswertung geschah nach dem von GUGGENHEIM⁷ angegebenen Verfahren.

Die Ultrarot-Spektren wurden im Bereich von 1 bis 32 μ mit Hilfe eines registrierenden Spektralphotometers der Firma Leitz aufgenommen. Die RAMAN-Spektren haben wir mit einem registrierenden RAMAN-Spektrographen der Firma Steinheil in der Dreiprismen-Ausstattung vermessen. Als Lichtquelle diente bei diesen Messungen ein von uns entwickelter und gebauter Niederdruckbrenner vom Toronto-Typ mit Innenkühlung. Eine ausführliche Beschreibung dieses Brenners sowie seiner Betriebsdaten erfolgt an anderer Stelle⁴.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Ultrarot-Spektren der von uns untersuchten Verbindungen im Bereich von 1 bis 15 μ , Abb. 2 die entsprechenden RAMAN-Spektren.

Tab. 1 gibt die Wellenzahlen der Ultrarot-Banden wieder. Banden, die nicht Normalschwingungen zugeordnet werden konnten, wurden in den meisten Fällen als Ober- bzw. Kombinationsschwingungen identifiziert (siehe Tab. 4). Tab. 2 enthält die von uns vermessenen RAMAN-Linien.

Zur Auswertung und Zuordnung der beobachteten RAMAN-Linien bzw. Ultrarot-Banden wurden die Spektren des Trimethylsilans⁸, des Trimethylsilylfluorids⁹ sowie des entsprechenden -chlorids, -bromids, -jodids¹⁰ und Trimethylsilyleyanids¹¹ herangezogen. Weiterhin wurde die Arbeit von SHIMIZU und MURATA¹² bei der Auswertung berücksichtigt, die eine vollständige Normalkoordinaten-Analyse unter Benutzung einer UREY-BRADLEY-Potentialfunktion durchgeführt haben. Die Auswertung ergab die in Tab. 3 wiedergegebene Zuordnung.

⁸ I. F. KOVALEV, Optics and Spectroscopy **9** (1960) 166–169.

⁹ H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **294** (1958) 113.

¹⁰ J. GOUBEAU und H. SOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **289** (1958) 1.

¹¹ J. GOUBEAU und J. REYLING, Z. anorg. allg. Chem. **294** (1958) 92.

¹² K. SHIMIZU und H. MURATA, J. Molecular Spectroscopy **4** (1960) 201.

Tab. 4 enthält die Linien bzw. Banden, die als Oberschwingungen oder Kombinationsschwingungen identifiziert werden konnten.

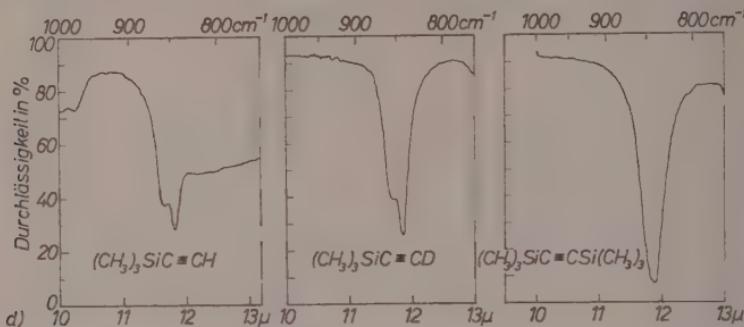


Abb. 1d. Ultrarot-Absorption der untersuchten Verbindungen bei 850 cm^{-1} , aufgenommen in CS_2 als Lösungsmittel, zur Aufspaltung der asymmetrischen CH_3 -rocking-Schwingung

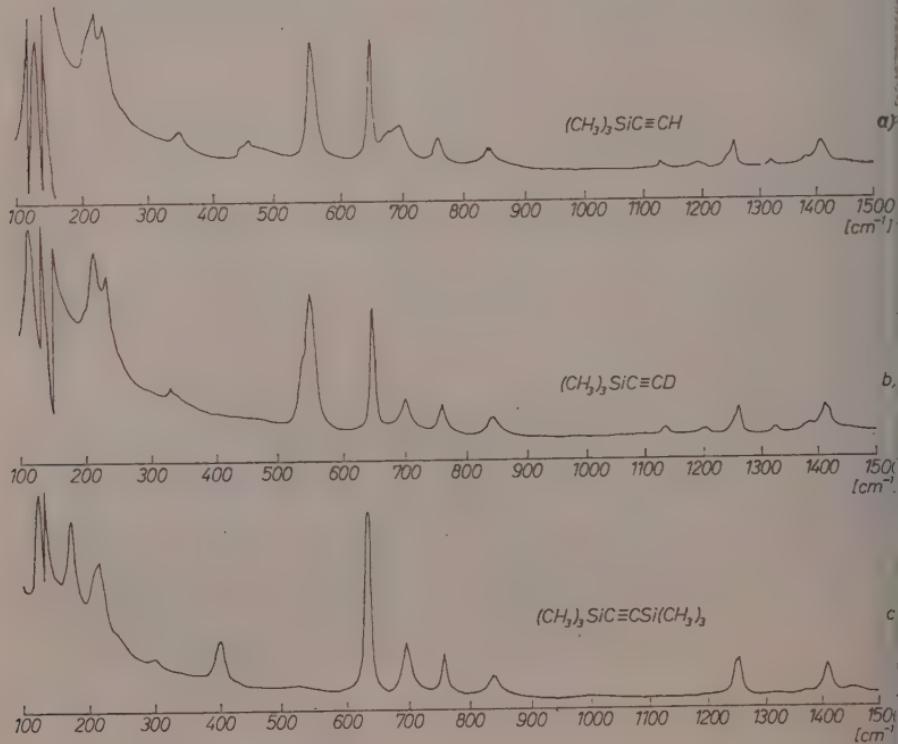


Abb. 2. RAMAN-Spektren der untersuchten Verbindungen im Bereich von 100 bis 1500 cm^{-1}

Tabelle 1. Beobachtete Ultrarot-Absorptionsbanden in cm^{-1}

$(CH_3)_3Si-C\equiv C-H$	$(CH_3)_3Si-C=C-D$	$(CH_3)_3Si-C\equiv C-Si(CH_3)_3$
3289 s		
2967 s	2994 s	2967 s
2898 m	2924 m	2906 m
2793 w	2809 w	2801 w 2659 vw
	2590 s	
2484 vw	2463 vw	2487 vw 2237 vw
		2136 vw
2114 vw	2118 vw	2118 vw
	2053 vw	
2047 s		2020 vw
2000 vw		
1964 vw	1968 vw	1957 vw
	1927 s	
1912 vw	1890 vw	1897,5 vw
1477 m d	1479 m d	1477 m d
1470 m d	1472 m d	1470 m d
1460 m	1462 m	1460 m
1429 m d	1432 m d	1431 m d
1418 s	1420,5 s	1418 s 1390 w d
1340 s	1358 m	1344 w 1321 m
1271 vs d	1277 vs d	
1267 vs d	1263 vs d	1271 vs d
1259 vs	1253 vs	1259 vs 1159 vw
	1067 m	1058 s 1017 m d 966 w 932 m d
864 vs d	864 vs d	
846 vvs	847 vvs	840 vvs
764 vvs	764 vvs	759 vvs
702 s d	701 vs	697 vs
671 s		
651 vs	647 vs	625 w 608 vs
555 vs	548 vs	
	540 vs	
348 vs	341 vs	

d = Schulter, s = stark, vs = sehr stark, vvs = äußerst stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach

Tabelle 2. Beobachtete RAMAN-Linien in cm^{-1}

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
3287 m		
2966 vs	2964 vs	2964 vs
2899 vs	2900 vs	2901 vs
2035 vs	1909 vs	2107 vs
2012 vw	1885 vw	2084 vw
1990 vw	1871 vw	2068 vw
1979 vw	1849 vw	2049 vw
1410 w	1409 w	1410 w
1385 vw*	1384 vw*	1371 vw*
1324 vw*	1323 vw*	
1259 w	1258 w	1255 w
1250 vw	1252 vw	1248 vw
1205 vw*	1201 vw*	
1132 vw*	1132 vw*	
842 vw	842 vw	841 vw
838 vw	839 vw	837 vw
758 w	758 w	758 w
697 m	692 m	697 m
679 m		
650 s	647 s	636 s
555 s	547 s	403 m
	540 d	
349 vw	330 vw	298 vw
239 s	232 s	215 s
214 vs	213 vs	171 vs
128 vs	121 vs	124 vs

Erläuterung der Bezeichnungen siehe Tab. I.

* Die in den RAMAN-Spektren verschiedener Trimethylsilylverbindungen von einigen Autoren gefundenen Banden bei $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, die wir ebenfalls in den Spektren der Trimethyläthinylsilane festgestellt haben, entsprechen den von den beider Quecksilberlinien

$$Hg, k'' \hat{\nu} = 24705 \text{ cm}^{-1}$$

$$Hg, i'' \hat{\nu} = 24616 \text{ cm}^{-1}$$

angeregten $C-H$ -Valenzschwingungen der Klasse A bzw. E.

Diskussion der Zuordnungstabelle

Im Spektrum des Trimethyläthinylsilans sollten theoretisch sechs Schwingungen mehr auftreten als in den Spektren der Verbindungen vom Typ des Trimethylchlorsilans. Von diesen gehören zwei, die Valenzschwingungen der $C\equiv C$ - und der $\equiv C-H$ -Bindungen, zur Klasse A_1 und die restlichen vier zu entarteten

Tabelle 3. Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den Normalschwingungen. (Die

	$(CH_3)_3Si-H^+$	$(CH_3)_3Si-F^+$	$(CH_3)_3Si-Cl^*$	$(CH_3)_3Si-Br^+$	$(CH_3)_3Si-J^{10}$	$(CH_3)_3Si-$ $C\equiv C-N^{11}$	$(CH_3)_3Si-$ $C\equiv C-H$	$(CH_3)_3Si-$ $C\equiv C-D$	$(CH_3)_3Si-$ $\equiv C-Si(CH_3)_3$
A_1									
$\nu_1 \nu_{as} CH_3$	2967 cm ⁻¹	2970 cm ⁻¹	2968 cm ⁻¹	2973 cm ⁻¹	2973 cm ⁻¹	2975 cm ⁻¹	2966 cm ⁻¹	2964 cm ⁻¹	
$\nu_2 \nu_s CH_3$	2902	2910	2903	2902	2900	2890	2900	2901	
$\nu_4 \delta_s CH_3$	1414	1415	1410	1404	1423	1410	1409	1410	
$\nu_5 \delta_s CH_3$	1258	1266	1254	1255	1261	1259	1258	1255	
$\nu_6 \delta_s CH_3$	874	761	757	761	761	770	758	758	
$\nu_7 \nu_s Si-C$	623	620	640	627	627	638	650	647	
$\nu_8 \nu_s Si-X$	2118	785	466	373	331	539	555	547	
$\nu_9 \delta_s Si-C$	219	206	182	177	164	141	214	213	
$\nu_{25} \nu_s C\equiv C$ bzw. $C\equiv N$	—	—	—	—	—	2187	2035	2107	
$\nu_{26} \nu_s \equiv C-H$ bzw. $\equiv C-D$	—	—	—	—	—	—	—	—	
E									
$\nu_6 \nu_{as} CH_3$	2967	2970	2968	2973	2973	2975	2966	2964	
$\nu_{10} \nu_{as} CH_3$	2967	2970	2968	2973	2973	2975	2966	2964	
$\nu_{11} \nu_s CH_3$	2902	2910	2903	2902	2902	2903	2899	2900	
$\nu_{12} \delta_{as} CH_3$	1414	1447	1444	1325****	—	1423	1410	1410	
$\nu_{13} \delta_{as} CH_3$	1414	1415	1410	1404	1404	139****	1410	1409	
$\nu_{14} \delta_s CH_3$	1258	1266	1254	1255	1261	1250	1252	1248	
$\nu_{16} \delta_{as} CH_3$	—	898	847	845	845	857	838	837	
$\nu_{17} \nu_{as} CH_3$	839	851	843	845	845	857	838	837	
$\nu_{18} \nu_{as} Si-C$	718	695	696	704	704	715	697	697	
$\nu_{19} \delta_{as} Si-C$	251	259	239	238	231	226	232	215	
$\nu_{20} \nu_s Si-C\equiv$ N	908	290	—	214	198	492	121	124	
$\nu_{20} \tau$	—	—	—	—	—	—	—	—	
$\nu_{27} \delta C\equiv C-H$ bzw. $C\equiv C-D$	—	—	—	—	—	—	—	—	
$\nu_{28} \delta Si-C\equiv C$	—	—	—	—	—	—	—	—	
A_2^{***}									
$\nu_{21} \nu_{as} CH_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	
$\nu_{23} \delta_{as} CH_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	
$\nu_{24} \nu_{as} CH_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	
$\nu_{24} \tau Si-CH_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	

* Eigene Messungen, unveröffentlicht. ** Da die RAMAN-Linie durch eine Hg-Linie verdeckt ist, wurde hier die Frequenz der Ultrat-Absorption eingesetzt.

*** Die A_2 -Schwingungen sind ultrarot- und RAMAN-inaktiv und können daher nicht beobachtet werden. **** Siehe Anmerkung zu Tab. 2.

Deformationsschwingungen Klasse E an der Äthinylgruppierung. Wir haben also unter Berücksichtigung der Entartung vier zusätzliche Ultrarot-Banden bzw. RAMAN-Linien zu erwarten gegenüber den Spektren der Verbindungen vom Typ $(CH_3)_3SiX$.

Von diesen vier Linien sind die $\equiv C-H$ -, $C\equiv C$ -Valenzschwingungen und die $\equiv C-H$ -Deformationsschwingung im RAMAN-Spektrum und in dem von uns erfaßten Bereich des Ultrarot-Spektrums zu erwarten. Die zweite Deformationsschwingung dürfte bei sehr niederen Frequenzen liegen, so daß sie im Ultrarot-Bereich nicht erfaßt werden kann.

Die Banden, bzw. Linien, die den Valenz- und Deformationsschwingungen der $(CH_3)_3Si$ -Gruppe zuzuordnen sind, werden an den Stellen erwartet, wo sie auch bei anderen Verbindungen, die diese Gruppierung tragen, gefunden werden, da die Trimethylsilylgruppe nur wenig mit dem Rest des Moleküls gekoppelt ist. Die Frequenzen dieser Gruppe sind daher ziemlich lagekonstant, wie dies aus dem Korrelationsdiagramm (Abb. 3) hervorgeht. Die $Si-C\equiv$ -Frequenz sollte etwa an der gleichen Stelle gefunden werden, an der sie auch im Spektrum des Trimethylsilylcyanids auftritt. Wie Tab. 3 und das

Tabelle 4. Zuordnung der im ultraroten Spektralbereich beobachteten Kombinations- und Oberschwingungen

$(CH_3)_3Si-C\equiv C-H$	$(CH_3)_3Si-C\equiv C-D$	$(CH_3)_3Si-C\equiv C-Si(CH_3)_3$
cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
$2 \times 1410 \cong 2793$	$2 \times 1409 \cong 2809$	$2 \times 1418 \cong 2801$
$2 \times 1259 \cong 2484$	$2 \times 1258 \cong 2463$	$1256 + 1418 \cong 2659$
		$2 \times 1259 \cong 2487$
$842 + 1259 \cong 2114$	$842 + 1258 \cong 2118$	$840 + 1418 \cong 2237$
$758 + 1259 \cong 2000$		$700 + 1418 \cong 2136$
$697 + 1259 \cong 1964$	$692 + 1258 \cong 1968$	$840 + 1259 \cong 2118$
$650 + 1259 \cong 1912$	$647 + 1258 \cong 1890$	$759 + 1259 \cong 2020$
$214 + 1259 \cong 1470$	$213 + 1258 \cong 1479$	$700 + 1259 \cong 1957$
		$636 + 1259 \cong 1898$
$697 + 758 \cong 1429$		$215 + 1256 \cong 1477$
$2 \times 679 \cong 1340$		$697 + 759 \cong 1470$
	$2 \times 543 \cong 1067$	
		$637 + 697 \cong 1334$
		$403 + 758 \cong 1159$
		$215 + 841 \cong 1056$
		$171 + 841 \cong 1012$
		$215 + 758 \cong 966$

Korrelationsdiagramm zeigen, werden die CH_3 - und CSi -Valenzschwingungen sowie die entsprechenden Deformationsschwingungen in dem erwarteten Frequenzbereich gefunden. Dasselbe gilt für die CH_3 -Rockingschwingung. Durch Vergleich der Spektren des Trimethyläthinylsilans und der deuterierten Verbindung konnten wir die bei 673 cm^{-1} gefundene Linie der $=CH$ -Deformationsschwingung zuordnen. Bei der deuterierten Verbindung fehlt diese Frequenz, dafür

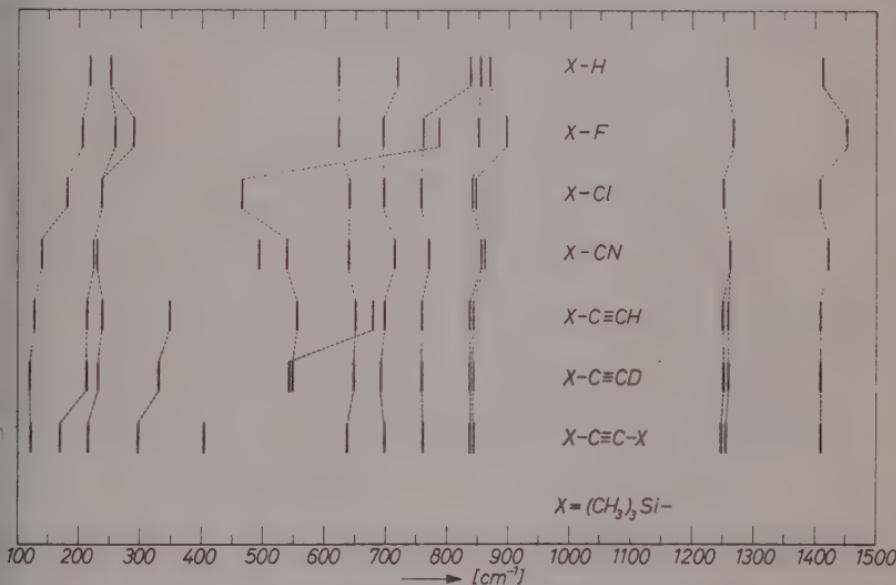


Abb. 3. Korrelationsdiagramm

treten bei 540 bis 550 cm^{-1} zwei Banden auf, während bei der nicht-deuterierten Verbindung hier nur eine Bande gefunden wird. Eine entsprechende Frequenzerniedrigung der CD -Deformationsschwingung gegenüber der $=CH$ -Schwingung fanden wir auch beim Tertiärbutyl-acetylen-d₁, das ebenfalls von uns synthetisiert wurde² und dessen Schwingungsspektrum an anderer Stelle veröffentlicht werden wird⁴.

Weiterhin stützt das Auftreten der bekanntlich sehr starken Oberschwingung der $C-H$ - (1340 cm^{-1}) bzw. der $C-D$ -Deformationsschwingung (1060 cm^{-1}) unsere Zuordnung.

Im RAMAN-Spektrum ist die $C-D$ -Deformationsschwingung nur als sehr schwache Schulter zu erkennen. Im Ultrarot-Spektrum dagegen konnten die beiden eng beieinander liegenden Banden eindeutig beobachtet werden. Die intensitätsstärkere Bande bei 550 cm^{-1}

ordnen wir der $Si-C$ - und die bei etwas niederen Frequenzen liegende Bande der $C-D$ -Deformationsschwingung zu. Bei der Zuordnung der $Si-C_3$ -Deformationsschwingung vertauschen wir gegenüber der von GOUBEAU¹¹ getroffenen Zuordnung die symmetrische und die asymmetrische Schwingung und schließen uns damit den anderen Autoren^{8,9} an. Wir erhalten so eine bessere Übereinstimmung im Korrelationsdiagramm (Abb. 3). Eine von allen Autoren bei 700 cm^{-1} gefundene Linie, die von SHIMIZU und MURATA¹² nicht berücksichtigt wurde, tritt auch bei unseren Verbindungen auf. Wir haben sie in Übereinstimmung mit GOUBEAU und Mitarbeitern¹¹ der $Si-C_3$ -Valenzschwingung der Klasse *E* zugeordnet.

In den von uns untersuchten Verbindungen beobachten wir stets eine schwache Bande bei 349, 330 bzw. 298 cm^{-1} . KRIEGSMANN⁹, der diese Bande ebenfalls beobachtete, nimmt an, daß es sich um eine Aufspaltung der entarteten $C-Si-C$ -Deformationsschwingung handelt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß es sich dabei um eine Kombinationsschwingung der beiden sehr starken Banden bei 120 und 230 cm^{-1} handelt.

Die CH_3 -rocking-Schwingungen bei etwa 840 bis 860 cm^{-1} konnten durch eine CS_2 -Aufnahme aufgelöst werden, so daß es möglich war, die entsprechenden Wellenzahlen festzulegen.

Ein Vergleich der Ultrarot- und RAMAN-Spektren des Bis-trimethylsilylacetylen zeigt, daß das Alternativverbot zwar nicht eindeutig erfüllt ist, daß aber doch in bezug auf die Intensitätsverhältnisse die Annahme eines Symmetriezentrums gerechtfertigt ist. Eine vollkommene Analyse des Spektrums der genannten Verbindung, die erheblich mehr Linien besitzen muß, wurde nicht durchgeführt, zumal ein großer Teil der Linien wohl praktisch zusammenfällt. Lediglich die Zuordnung der Banden von 403 cm^{-1} zur symmetrischen und von 608 cm^{-1} zur asymmetrischen $Si-C=$ -Valenzschwingung scheint eindeutig zu sein.

Wir danken Herrn Direktor Dr. K. MEYER, Institut für Chemie der Treibstoffe, für die Genehmigung zur Benutzung des Ultrarot-Spektrographen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie haben wir für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten mit Apparaten und Chemikalien zu danken.

Herrn Professor Dr. P. GÜNTHER, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, danken wir herzlich für die uns überlassenen Institutsmittel und für sein stets förderndes Interesse.

Das Verhalten binärer flüssiger Mischphasen, II¹

Über die Zusatzkompressibilität beim Mischen in Systemen aus Tetrachloriden

Von

HORST SACKMANN und ALFRED BOČEK

Institut für physik. Chemie mit Metall- und Werkstofflaboratorium
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)

(Eingegangen am 18. März 1961)

Es wurden die Zusatzkompressibilitäten in den 6 flüssigen binären Mischphasen aus CCl_4 , $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ zwischen -10 und $+30^\circ C$ bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten durch Messung der Schallgeschwindigkeit. Es ergaben sich sowohl negative, als auch positive Effekte. Das Gesamtverhalten in dieser Stoffklasse, insbesondere die Reihenfolge der Systeme, geordnet nach positiven über 0 zu negativen Zusatzwerten, wird in einigen wesentlichen Zügen durch theoretische Ansätze wiedergegeben.

1. Experimentelles

Die Messung der Schallgeschwindigkeit (u) erfolgte interferometrisch bei einer Frequenz von 1760 KHz. Der Schallgeber bestand aus einem Bariumtitanatschwinger. Als Generator wurde ein an anderer Stelle² bereits erprobtes Gerät benutzt. Es wurde eine Frequenzschwankung von ± 100 Hz zugelassen.

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen erforderte einige Abänderungen der üblichen Interferometervorrichtung: Der Meßraum wurde mit drei Stutzen versehen, die der Zu- und Ableitung trockener Luft, sowie dem luftfeuchtigkeitsfreien Einfüllen der Substanzen dienten. Sämtliche Teile, die mit Flüssigkeiten oder deren Dämpfen in Berührung kommen konnten, wurden mit einem galvanischen Silberüberzug versehen.

¹ I. Mitteilung: H. SACKMANN und H. ARNOLD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 63 (1959) 565; im folgenden mit I bezeichnet.

² H. TIELSCH und H. TANNENBERGER, Z. Physik 137 (1954) 256.

Für die Temperaturkonstanz war in üblicher Weise durch Anbringen eines Mantels um den Meßzyylinder gesorgt. Da eine vollständige thermische Isolierung, insbesondere wegen der weiträumigen Anordnung der mit dem Reflektor verbundenen Mikrometerschraube, nicht möglich war, wurde der Temperaturabfall zwischen Mantel und Meßgefäß bestimmt. Ebenso wurde die Einwirkung des Ultraschalls auf die Temperatur der Zellflüssigkeit ermittelt. So konnte die in der Mantelflüssigkeit gemessene Temperatur korrigiert werden.

Die Temperaturschwankungen betrugen $\pm 0,05^\circ$. Die Wellenlängen konnten auf $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ mm angegeben werden. Daher ergab sich ein Fehler der u -Werte von $0,12\%$. Für die adiabatische Kompressibilität β muß nach

$$\beta = \frac{1}{u^2 \varrho} \quad (\varrho = \text{Dichte}) \quad (1)$$

ein Fehler von $0,25\%$ zugelassen werden.

Die Konzentrationen der Mischphasen wurden auf diejenigen der in (I) mitgeteilten Dichtewerte ausgerichtet und deshalb ihre Herstellung volumetrisch vorgenommen. Dabei wurde eine Spezialbürette verwendet, die das Einfüllen der Substanzen in Ampullen feuchtigkeitsfrei bewerkstelligte. Der Molenbruch (x) konnte auf $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ angegeben werden. Die Ampullen waren mit einer Spitze versehen, über welche ein Schlauchstück gezogen war. Durch Abbrechen der Spalte konnte der Inhalt feuchtigkeitsfrei in das Meßgefäß befördert werden.

Die adiabatische Zusatzkompressibilität $\Delta\beta$, gemäß

$$\Delta\beta = \beta_{AB} - (x_A\beta_A + x_B\beta_B) \quad (2)$$

bestimmt, hat für die unten angegebenen Werte (Tab. 3) eine Fehlerbreite von $\pm 0,4$ Einheiten.

Hinsichtlich der Vorbehandlung der Tetrachloride sei auf eine frühere Mitteilung verwiesen³. Die Siedepunkte in $^\circ\text{C}$ waren: CCl_4 76,6 (756 mm Hg), $SiCl_4$ 56,9 (765 mm Hg), $SnCl_4$ 114,0 (760 mm Hg), $TiCl_4$ 136,3 (758 mm Hg). Die Bereitstellung von Reinheitskriterien ist bei diesen wenig eingesetzten Substanzen (mit Ausnahme von CCl_4) naturgemäß schwierig. Neben der sorgfältigen Vorbehandlung kann insbesondere die Übereinstimmung des Verhaltens von Substanzen verschiedener Herkunft bei einer größeren Zahl eigener Untersuchungen

³ H. SACKMANN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52** (1955) 880.

(Erstarrungskurven, Volumenänderung, Mischungsenthalpie, Dampfdrucke, Dielektrizitätskonstanten) genannt werden. Ultrarotspektren gaben bislang keine Veranlassung zu Beanstandungen.

2. Die Ergebnisse

a) Die reinen Tetrachloride

In Tab. 1 finden sich die Werte für die Schallgeschwindigkeit u in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ sowie die adiabatische Kompressibilität β in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Dyn}}$. Die nach (1) benötigten Dichtewerte sind I entnommen. Für 30° wurden sie aus diesen Werten extrapoliert.

Tabelle 1. Schallgeschwindigkeiten und adiabatische Kompressibilitäten der Komponenten

Temp. °C	CCl_4		$SiCl_4$		$TiCl_4$		$SnCl_4$	
	$u \cdot 10^{-5}$	$\beta \cdot 10^{-12}$						
+30	0,9059	77,4	0,7665	116,4	0,9829	60,6	0,7826	74,2
+20	0,9381	71,3	0,7981	105,9	1,0097	56,8	0,8073	68,9
+10	0,9697	65,9	0,8294	96,7	1,0378	53,2	0,8325	64,0
± 0	1,0030	60,9	0,8615	88,5	1,0642	50,1	0,8568	59,7
-10	1,0358	56,4	0,8937	81,1	1,0926	47,1	0,8825	55,7

Vergleiche sind möglich für CCl_4 . Tab. 2 bringt eine Zusammenstellung der u -Werte.

Für $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ liegen Werte von WEISSLER⁶ bei $30^\circ C$ vor ($0,7662$; $0,9775$; $0,7823$). Sie stimmen bis auf $TiCl_4$ gut mit den obigen überein. Für die Abweichung bei der Titanverbindung kommt wohl nur ein unterschiedlicher Reinheitsgrad in Frage. WEISSLER verwendete eine handelsübliche Substanz, die kurz vor der Messung fraktioniert wurde. Die gewählte Fraktion hatte einen Siedebereich von $0,5^\circ C$.

Tabelle 2. Schallgeschwindigkeit in CCl_4

Temp. °C	$u \cdot 10^{-5}$	Temp. °C	$u \cdot 10^{-5}$
0	$1,002^4$; $1,008^5$	+20	$0,938^4$; $0,935^5$; $0,938^4$
+10	$0,970^4$; $0,970^5$	+30	$0,907^4$; $0,904^5$; $0,9058^6$

⁴ Aus einer Zusammenstellung von W. SCHAAFS, Ergebn. exakt. Naturwiss. 25 (1951) 109.

⁵ E. B. FREYER, I. C. HUBBARD and D. H. ANDREWS, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 759.

⁶ A. WEISSLER, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 1272.

b) Die Mischphasen

Die folgende Tabelle enthält für die Mischungen verschiedener Konzentrationen die Schallgeschwindigkeiten u und die adiabatischen Kompressibilitäten β , sowie die Abweichung der Schallgeschwindigkeit vom additiven Verhalten Δu in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ und den Zusatzwert der adiabatischen Kompressibilität $\Delta\beta$ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Dyn}}$ nach Gl. (2).

Die für die Gewinnung von β aus u notwendigen Dichtewerte sind I entnommen. Die Werte von u für 0 und 20°C sind aus Meßreihen zwischen -10 und $+30^\circ\text{C}$ interpoliert, die jeweils mit fünf Werten belegt sind.

Tabelle 3. Schallgeschwindigkeiten und adiabatische Kompressibilitäten sowie Zusatzwerte für die binären Mischphasen

x_{CCl_4}	Temp. $^\circ\text{C}$	$u \cdot 10^{-5}$	$\Delta u \cdot 10^{-7}$	$\beta \cdot 10^{-12}$	$\Delta\beta \cdot 10^{-12}$
CCl_4-SiCl_4					
0,259	0	0,8923	-0,59	81,2	-0,1
	20	0,8296	-0,48	96,4	-0,6
0,528	0	0,9278	-0,84	73,8	-0,1
	20	0,8640	-0,80	87,2	-0,4
0,780	0	0,9642	-0,78	67,0	+0,1
	20	0,9278	-0,61	78,6	-0,3
x_{CCl_4}	Temp. $^\circ\text{C}$	$u \cdot 10^{-5}$	$\Delta u \cdot 10^{-7}$	$\beta \cdot 10^{-12}$	$\Delta\beta \cdot 10^{-12}$
CCl_4-TiCl_4					
0,263	0	1,0461	-0,20	52,8	-0,1
	20	0,9907	-0,01	60,1	-0,5
0,474	0	1,0341	-0,11	54,9	-0,3
	20	0,9749	-0,09	63,1	-0,6
0,712	0	1,0194	-0,12	57,6	-0,2
	20	0,9583	-0,04	66,6	-0,5
x_{CCl_4}	Temp. $^\circ\text{C}$	$u \cdot 10^{-5}$	$\Delta u \cdot 10^{-7}$	$\beta \cdot 10^{-12}$	$\Delta\beta \cdot 10^{-12}$
CCl_4-SnCl_4					
0,357	0	0,8885	-2,05	61,2	+1,1
	20	0,8358	-1,82	70,8	+1,1
0,581	0	0,9173	-2,44	61,7	+1,3
	20	0,8605	-2,28	71,8	+1,5
0,794	0	0,9548	-1,81	61,6	+1,0
	20	0,8940	-1,72	71,9	+1,1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

x_{SiCl_4}	Temp. °C	$u \cdot 10^{-5}$	$\Delta u \cdot 10^{-7}$	$\beta \cdot 10^{-12}$	$\Delta \beta \cdot 10^{-12}$
$SiCl_4-TiCl_4$					
0,234	0	1,0168	±0,00	56,6	-2,5
	20	0,9606	+0,04	64,8	-3,5
0,453	0	0,9819	+0,95	62,6	-4,8
	20	0,9239	+1,01	72,4	-6,7
0,705	0	0,9230	±0,17	73,6	-3,5
	20	0,8621	+0,15	86,4	-5,0
$SiCl_4-SnCl_4$					
0,251	0	0,8525	-0,54	65,8	-1,1
	20	0,7994	-0,56	76,6	-1,6
0,483	0	0,8516	-0,75	72,0	-1,7
	20	0,7961	-0,68	84,4	-2,4
0,689	0	0,8528	-0,72	78,1	-1,4
	20	0,7940	-0,70	92,5	-1,9
$TiCl_4-SnCl_4$					
0,308	0	0,9095	-1,12	56,9	+0,1
	20	0,8579	-1,18	65,4	+0,2
0,515	0	0,9483	-1,53	55,1	+0,3
	20	0,8969	-1,46	62,9	+0,3
0,775	0	1,0062	-1,14	52,5	+0,2
	20	0,9540	-1,01	59,5	+0,0

3. Diskussion

a) Allgemeine Vergleiche

Die Tab. 3 zeigt zunächst die bekannte Geschwindigkeitsabnahme und Kompressibilitätszunahme mit steigender Temperatur.

In der folgenden Tab. 4 sind in Spalte 1 und 3 die Zusatzwerte der adiabatischen Kompressibilitäten β für den Molenbruch $x = 0,5$ bei 20° und 0°C eingetragen, sowie in Spalte 2 die entsprechenden Werte Δu (20°). Diese sind aus den jeweils bei drei Konzentrationen vorliegenden u - und β -Werten der Tab. 3 abgeschätzt. Soweit eine Aussage innerhalb der Fehlergrenzen möglich ist (siehe Abschnitt 1), ließen sich keine starken Abweichungen von β bzw. Δu von einer in $x = 0,5$ symmetrischen Funktion erkennen.

Tabelle 4. Zusatzwerte für den Molenbruch $x = 0,5$

	1.	2.	3.	4.	5.
	20 °C		0 °C	20 °C	20 °C
	$\Delta\beta \cdot 10^{-12}$	$\Delta u \cdot 10^{-7}$	$\Delta\beta \cdot 10^{-12}$	$\Delta\beta_{is} \cdot 10^{-12}$	$\frac{\partial(\Delta U)}{\partial p} \cdot 10^9$
$C-Sn$	+1,5	-2,4	+1,3	+1,5	-0,1
$Ti-Sn$	+0,3	-1,5	+0,3	-0,3	+0,2
$C-Si$	-0,4	-0,8	-0,1	-0,5	+0,4
$C-Ti$	-0,6	-0,0	-0,4	-0,7	+0,4
$Si-Sn$	-2,4	-0,7	-1,6	-2,9	+0,4
$Si-Ti$	-7,2	+1,1	-5,2	-11,4	+1,4

Die $\Delta\beta$ -Werte zeigen im System CCl_4-SnCl_4 eine positive Abweichung von der Additivitätsregel, in den Systemen $SiCl_4-SnCl_4$ und $SiCl_4-TiCl_4$ dagegen eine Kompressibilitätsabnahme. Die Abweichungen sind bei den anderen Systemen klein und liegen bei $TiCl_4-SnCl_4$ und CCl_4-SiCl_4 innerhalb der Fehlergrenzen.

Der Vergleich der Δu - mit den $\Delta\beta$ -Werten bestätigt zunächst die häufige Beobachtung, daß an einfachen Systemen beide Größen verschiedene Vorzeichen haben (CCl_4-SnCl_4 und $SiCl_4-TiCl_4$). Bei kleineren Werten der Zusatzgrößen ist dies aber nicht der Fall.

In Spalte 4 sind die isothermen Zusatzkompressibilitäten $\Delta\beta_{is}$ für 20 °C enthalten ($x = 0,5$), die sich bekanntlich über

$$\beta_{is} = \beta + \frac{T\alpha^2}{\varrho \cdot c_p} \quad (3)$$

(α = Ausdehnungskoeffizient; c_p = Spezifische Wärme bei konstantem Druck)

errechnen lassen. Sie sind für Vergleiche mit der Volumenänderung und mit theoretischen Ansätzen notwendig. Es muß in Kauf genommen werden, daß die Fehlerbelastung weiter ansteigt. Die Werte β_{is} sind mit einem Fehler von 1,2 % belastet (α wird aus den Dichtewerten in I entnommen, c_p aus den üblichen Tabellenwerken⁷; für die Mischungen wird c_p nach der Additivitätsregel bestimmt). Wie man sieht, zeigen die $\Delta\beta_{is}$ -Werte bei vergleichender Betrachtung prinzipiell das gleiche Verhalten, wie die $\Delta\beta$ -Werte.

⁷ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik. — Chem. Tabellen, 5. Auflage. Berlin 1936, und H. STAUDE, Physik. — Chem. Taschenbuch, Leipzig 1949.

Der Vergleich mit den ΔV -Werten (Tab. 3 in I) ergibt allgemeine Ähnlichkeit, insofern die Systeme mit den größten positiven und negativen Abweichungen von der Additivitätsregel CCl_4-SnCl_4 und $SiCl_4-TiCl_4$ in beiden Fällen nach Vorzeichen und Stellung in der Reihenfolge gleiches Verhalten aufweisen. Insgesamt tritt gegenüber den ΔV -Werten eine Verschiebung der gesamten Reihenfolge in Richtung auf negative Zusatzwerte ein. Ein Unterschied ist lediglich beim System $SiCl_4-SnCl_4$ festzustellen, welches einen deutlich negativen $\Delta\beta$ -Wert, dagegen einen positiven ΔV -Wert besitzt.

Was die Temperaturabhängigkeit anbetrifft, so zeigt der Vergleich der Spalten 1 und 3 der Tab. 4, daß mit steigender Temperatur eine Vergrößerung der negativen Werte eintritt, entsprechend der Zunahme des ΔV -Wertes im System $SiCl_4-TiCl_4$ mit starker Volumenkontraktion (I, Tab. 3), während die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\beta$ im System CCl_4-SnCl_4 innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

b) Vergleiche mit theoretischen Ansätzen

Für die Vergleiche mit den theoretischen Ansätzen beschränken wir uns auf die Gegenüberstellung mit den Anwendungen des Zellmodells und des Theorems der übereinstimmenden Zustände, wie sie von PRIGOGINE und Mitarbeitern, im Falle der Zusatzkompressibilität von POUJKO⁸, gegeben wurden.

Es wird die von POUJKO bei Anwendung des Zellmodells erhaltene Beziehung in der Form

$$\Delta\beta_{is(\varphi)} = \frac{\gamma_A^{*3} \cdot 0,162}{A_A \cdot 1,414} \left[-\frac{\delta^2}{8} + 1,63 \varrho^2 + 1,31 \varrho \delta + 5,43 \frac{RT}{A_A \cdot N_L} \left(21,25 \varrho^2 + 3 \varrho \delta - \frac{\delta^2}{8} \right) \right] \quad (4)$$

für den Molenbruch $x = 0,5$ verwendet. $\Delta\beta_{is(\varphi)}$ bedeutet Bezugnahme auf die Volumenbrüche als Konzentrationsmaße. Im vorliegenden Falle liegen die Unterschiede zwischen $\Delta\beta_{is(x)}$ und $\Delta\beta_{is(\varphi)}$ innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Angaben. Die Werte der Parameter in (4) sind dieselben wie in I, Abschnitt 4 b.

Die errechneten Werte finden sich in Spalte 1 und 2 der Tab. 5 in $\frac{cm^2}{Dyn}$ ($20^\circ C$). Spalte 1 bezieht sich auf Δ -Werte in (4), die unter Ver-

⁸ I. P. POUJKO, Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 5, 41 (1955) 991. Siehe auch I. PRIGOGINE, The Molecular Theorie of Solutions, North-Holland, Pub. Comp. (1957).

wendung der Verdampfungswärmen und Spalte 2 auf solche, die sich bei Verwendung der kritischen Temperaturen ergeben (siehe I). Der jeweils erstgenannte Stoff ist die Bezugskomponente.

Der Vergleich mit Spalte 4 der Tab. 4 zeigt, daß hinsichtlich des Vorzeichens und der Stellung in der Reihenfolge der Systeme, die von positiven über 0 zu negativen Zusatzwerten geordnet sind, für die beiden Systeme mit den jeweils größten positiven und negativen Effekten (CCl_4-SnCl_4 und $SiCl_4-TiCl_4$) Übereinstimmung besteht. In Anbetracht der Fehler der $\Delta\beta_{is}$ -Werte sowie der Tatsache, daß die in die ϱ - und δ -Werte von (4) eingehenden Radien und Potentialwerte bei kleinen Änderungen einen Vorzeichenwechsel bedingen können, wenn die entsprechenden Zusatzwerte klein sind, darf eine Bewertung der mangelnden Übereinstimmung in der Reihenfolge und im Vorzeichen bei kleinen Zusatzwerten nicht überschätzt werden. Dies gilt auch für eine vergleichende Bewertung der Verwendung der Verdampfungswärmen oder der kritischen Temperaturen gemäß Spalte 1 und 2 der Tab. 5, zumal beide Quellen für die Vorhersage der Grenzsysteme daselbe leisten, was schon bei der Volumenänderung bemerkt werden konnte (I, Tab. 7). Doch bleibt festzustellen, daß die stärker negativen Effekte der Systeme $SiCl_4-SnCl_4$ sowie $SiCl_4-TiCl_4$ in der Größenordnung nicht getroffen werden.

Tabelle 5. Berechnete Werte für die Zusatzfunktionen $\Delta\beta_{is}$ und $\frac{\partial(\Delta V)}{\partial p}$

	1.	2.	3.
	$\Delta\beta_{(ss)} \cdot 10^{12}$		$\frac{\partial(\Delta V)}{\partial p} \cdot 10^9$
$C-Sn$	+1,4	+1,6	-0,6
$C-Ti$	+0,7	+0,9	-0,3
$C-Si$	+0,4	+0,4	+0,1 ₅
$Ti-Sn$	-0,0 ₅	+0,1	+0,1
$Si-Sn$	-0,2	+0,0 ₂	+0,2
$Si-Ti$	-0,5	-0,5	+0,7

Die Anwendung des Theorems der übereinstimmenden Zustände führt nach POUJKO für $x = 0,5$ zu der Beziehung

$$\left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial p} \right)_{p=0} = 0,25 \left[\frac{\partial V_A}{\partial p} \left(-\frac{1}{2} \delta^2 + \frac{21}{2} \varrho^2 + 6 \varrho \delta \right) + T \frac{\partial^2 V_A}{\partial p \partial T} \left(-\frac{5}{4} \delta^2 + 9 \varrho^2 + \frac{9}{2} \varrho \delta \right) + \frac{1}{2} T^2 \frac{\partial^3 V_A}{\partial p \partial T^2} \left(-\frac{3}{4} \delta^2 \right) \right]. \quad (5)$$

Die Druckabhängigkeit der Volumenänderung ΔV beim Mischen, allerdings bei endlichem Druck p kann aus den Kompressibilitätsmessungen gemäß

$$\left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial p} \right)_p = x_A \beta_{is_A} V_A + x_B \beta_{is_B} V_B - \beta_{is_{AB}} V_{AB} \quad (6)$$

erhalten werden. Diese Werte sind in Tab. 4, Spalte 5 in $\frac{\text{cm}^3}{\text{Dyn/cm}^2}$ angegeben. Ihnen stehen die nach (5) ermittelten Daten in Spalte 3, Tab. 5 gegenüber. Die Angabe der Parameter ϱ und δ in (5) erfolgt mit denselben Werten, wie in I, Abschnitt 4c. Die Differentialquotienten der rechten Seite von (5) stehen über Tab. 1 zur Verfügung. Mit steigender Ordnung können sie nur mit stark zunehmendem Fehler ermittelt werden. Daher dürfte der Spalte 3 der Tab. 5 nur entnommen werden, daß wiederum die Stellung der Systeme CCl_4-SnCl_4 und $SiCl_4-TiCl_4$ in der Reihenfolge und das Vorzeichen richtig erhalten werden. Weitergehende Folgerungen, insbesondere ein Vergleich mit dem Zellmodell verbieten sich dagegen.

c) Schlußfolgerungen

Es war in der Einleitung zu I darauf hingewiesen worden, daß eine Gegenüberstellung von Experiment und Theorie Vorteile aufweist, wenn an einer einheitlichen Stoffklasse vergleichende Betrachtungen der Zusatzgrößen beim Mischen angestellt werden. Die Tetrahalogenidmoleküle weisen gemeinsame Tetraedergestalt auf, so daß die Einflußnahme auf die Zusatzgrößen auf eine Abwandlung der Größe der Moleküle und der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung von prinzipiell gleichartigen Potentialfeldern zurückzuführen ist. Einschränkungen kämen in Frage, wenn sich assoziative Tendenzen feststellen ließen, welchen Deformationen der regulären Tetraederstruktur entsprechen könnten (Untersuchungen in dieser Richtung durch Messung der Dielektrizitätskonstanten liegen vor⁹).

Es ergibt die bisherige Betrachtung der Volumenänderung ΔV und der Zusatzkompressibilität $\Delta\beta$, daß die Systeme CCl_4-SnCl_4 und $SiCl_4-TiCl_4$ in der Reihenfolge aller Tetrachloridsysteme, geordnet nach positiven über 0 zu negativen Zusatzwerten, in beiden Fällen die Extremalsysteme mit positivem bzw. negativem Vorzeichen darstellen

⁹ H. SACKMANN und H. KEHLEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. (im Druck).

(im Falle der Angabe der Kompressibilitätswerte in Form des Differentialquotienten $\frac{\partial \Delta V}{\partial p}$ ergeben sich umgekehrte Vorzeichen). Die bisher verwendeten theoretischen Ansätze befinden sich mit diesem Ergebnis in Übereinstimmung. Dagegen ergeben sich bezüglich der Vorhersage der Größenordnung einige Unstimmigkeiten. Was die Systeme CCl_4-SnCl_4 , $TiCl_4-SnCl_4$ und CCl_4-SiCl_4 anbetrifft, so sind sowohl die ΔV - als auch die $\Delta\beta$ -Werte klein, d. h. sie liegen nahe bei 0 und zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethoden. Die Stellung dieser Systeme zwischen den oben genannten wird von der Theorie ebenfalls gegeben. Daß aber ihre Vorzeichen und Reihenfolge im einzelnen Abweichungen zeigen, kann somit in dieser vergleichenden Betrachtung nicht bewertet werden. Es bleibt lediglich festzustellen, daß bei kleinen Zusatzwerten ΔV und $\Delta\beta$ kleine Änderungen der Parameter in den betreffenden Ansätzen einen Vorzeichenwechsel bedingen können. Diese Parameter aber werden durch Beziehungen festgelegt, die Näherungen darstellen. Eine gewisse Sonderstellung nimmt das System $SiCl_4-SnCl_4$ ein, für welches ein deutlich positiver ΔV - und ein deutlich negativer $\Delta\beta$ -Wert festzustellen ist. Die Vorhersage der Theorie ist hier uneinheitlich.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß die bisher angewendeten theoretischen Ansätze, was die Stoffklasse der Tetrachloride betrifft, das Gesamtverhalten in bezug auf die Volumenänderung und die Kompressibilitätsänderung beim Mischen in einigen wesentlichen Zügen wiedergeben, insbesondere was das Vorzeichen bei Systemen mit größeren Zusatzwerten und ihre Stellung in der Reihenfolge der Systeme anbetrifft.

Eine weitergehende vergleichende Betrachtung der verschiedensten theoretischen Ansätze soll erfolgen, wenn entsprechende Zusatzgrößen auch an jenen Systemen, die für ΔV und $\Delta\beta$ nur kleine Werte haben, mit höherer Genauigkeit vorliegen. Dies wird für die Mischungsenthalpien der Fall sein¹⁰.

Die experimentellen Arbeiten wurden am 1. Physikalischen Institut der Martin-Luther-Universität Halle ausgeführt. Wir danken dem Direktor Herrn Prof. Dr. W. MESSERSCHMIDT für die freundliche Überlassung eines Arbeitsplatzes und von Institutsmitteln.

¹⁰ A. KOLBE und H. SACKMANN, Z. physik. Chem. (im Druck).

Reaktionsmechanismus und Kinetik der Austauschreaktion von C-14-Benzol mit Benzolchromtricarbonyl

Von

W. STROHMEIER und H. MITTNACHT

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Würzburg

Mit 3 Abbildungen im Text

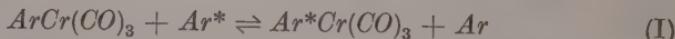
(Eingegangen am 28. März 1961)

Die Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} des Austausches von C-14-Benzol mit Benzolchromtricarbonyl in Heptan als Lösungsmittel lässt sich über einen weiten Konzentrationsbereich durch die Gleichung:

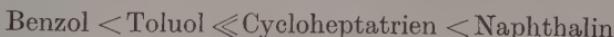
$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{\Pi} [C_6H_6Cr(CO)_3]^2 + \mathfrak{R}'_{\Pi} [C_6H_6Cr(CO)_3][C_6H_6]$$

darstellen, wobei \mathfrak{R}'_{Π} wesentlich kleiner als \mathfrak{R}_{Π} ist. Die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der beiden Reaktionsmechanismen ist $E = -29,9 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ und $E' = -25,3 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$. Die Entropieänderungen bei der Bildung der aktivierte Übergangskomplexe sind $\Delta S^{\ddagger} = -4$ und $\Delta S^{\ddagger'} = -20,5 (\text{cal/grad} \cdot \text{Mol})$.

In einer früheren Arbeit¹ konnten wir zeigen, daß Aromaten-Chromtricarbonyle $ArCr(CO)_3$ mit den entsprechenden C-14-markierten Aromaten Ar^* nach (I) eine Austauschreaktion eingehen. Dabei



hängt die Austauschgeschwindigkeit unter vergleichbaren Bedingungen stark vom Aromaten Ar ab und nimmt in der Reihe:



zu. Wir haben nun am Beispiel des Benzolchromtricarbonyls die Kinetik des Austausches mit C-14-markiertem Benzol näher untersucht, um aus der gefundenen Kinetik die thermodynamischen Größen zu bestimmen und vor allem den Mechanismus dieser Austauschreaktion aufzuklären.

¹ W. STROHMEIER und H. MITTNACHT, Chem. Ber. 93 (1960) 2085.

Experimentelle Methode und Ergebnisse

Untersucht wurde die Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} der Austauschreaktion (I) in dem Lösungsmittel Heptan mit $Ar = C_6H_6$ und $Ar^* = C-14-C_6H_6$ als Funktion der Konzentration des Benzolchromtricarbonyls und des Benzols sowie der Temperatur T . Es wurden für jeden Ansatz 10 cm^3 einer Stammlösung der Reaktionspartner in Heptan hergestellt und diese auf fünf Proberöhrchen, welche an einem Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen waren, verteilt. Die gefüllten Proberöhrchen wurden an eine Hochvakuum-Apparatur angesetzt, nach der üblichen Methode vollständig von Luft befreit, im Vakuum zugeschmolzen und dann in einen mit Siliconöl gefüllten Thermo- staten eingehängt. Nach der Reaktionszeit t (in Stunden) wurde ein Proberohr entnommen, auf Raumtemperatur abgeschreckt, geöffnet, an eine Hochvakuum-Apparatur angesetzt und das Lösungsmittel Heptan sowie das aktive Benzol isotherm abgezogen. Anschließend konnte das in der Kugel des Proberohrs zurückgebliebene Benzolchromtricarbonyl im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 90° im Proberohr emporsublimiert werden. Durch tieferes Eintauchen in das Bad wurde das an den unteren Teil des Proberohrs sublimierte Produkt an eine höhere Stelle resublimiert. Gesondert durchgeföhrte Versuche ergaben, daß eine 2 malige Sublimation zu einem Produkt konstanter spezifischer Aktivität führte. Die Bestimmung der spezifischen Aktivität des Benzolchromtricarbonyls wurde bereits mitgeteilt¹.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} . Die Einwaagekonzentration von $C_6H_6Cr(CO)_3$ sei a (Mol/Liter) und die von $C-14$ -Benzol b (Mol/Liter). Weiterhin sei die spezifische Aktivität des zugegebenen $C-14$ -Benzols $x_0 (\mu C/\text{Mol})$ und die spez. Aktivität des Benzolchromtricarbonyls zur Zeit t (Stunden) $x_t (\mu C/\text{Mol})$. Die im Austauschgleichgewicht vorhandene spez. Aktivität x_∞ des Benzolchromtricarbonyls berechnet sich dann aus: $b \cdot x_0 = x_\infty(a + b)$. Da sich während der Reaktion die totalen Konzentrationen der Reaktionspartner nicht ändern, berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} der zeitlich nach 1. Ordnung verlaufenden Austauschreaktionen zu²:

$$\mathfrak{R} = \frac{-2,303 \cdot a \cdot b}{t(a + b)} \log \left(1 + \frac{x_t}{x_\infty} \right). \quad (1)$$

^{2a} H. A. C. MCKAY, Nature [London] **142** (1938) 997; ^b weitere Literaturangaben z.B. bei D. R. STRANKS und R. G. WILKINS, Chem. Reviews **57** (1957) 743.

Man trägt $\log \left(1 - \frac{x_t}{x_\infty}\right)$ gegen t auf und bestimmt \mathfrak{R} aus der Steigung der Geraden. Die Geraden gingen bei allen Versuchen durch den Nullpunkt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} als Funktion von a , b und T

Versuch	a (Mol/l)	b (Mol/l)	$\mathfrak{R} \cdot 10^3$	T^{**} (Stunden)	T (°C)
1	0,2	0,282	0,0735	1102	140
2	0,2	1,0	0,100	1153	140
3	0,2	2,96	0,164	817	140
4	0,2	0,225	0,406	181	160
5	0,2	0,507	0,417	238	160
6	0,2	1,0	0,487	238	160
7	0,2	1,80	0,649	192	160
8	0,2	5,06	0,957	139	160
9	0,2	11,26*	1,89	72	160
10	0,05	0,225	0,0252	1124	160
11	0,5	0,225	2,975	36	160
12	0,2	1,0	1,992	58	180
13	0,2	2,96	2,916	45	180

* $C_6H_5Cr(CO)_3$, gelöst in reinem Benzol. ** T = Halbwertszeit.

Auswertung der Meßergebnisse

Bei radiochemischen Austauschreaktionen kann man aus der Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} zunächst durch den allgemeinen Ansatz (2) die

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_\Pi a^m b^n \quad (2)$$

Ordnung der Reaktion bestimmen³, indem man $\log \mathfrak{R}$ gegen $\log a$ bei konstantem b und umgekehrt aufträgt. Aus Abb. 1 erhält man dann für die Reaktionstemperatur $T = 160^\circ$ aus den Steigungen $m = 2,0$ und $n = 0,3$, wenn man auch die höchsten Konzentrationen b an Benzol berücksichtigt. Für kleine Konzentrationen b ist $n \sim 0,1$ (gestrichelte Linie in Abb. 1). Daraus ergibt sich das zunächst schwer verständliche Ergebnis, daß die Austauschreaktion nach (3) zweiter Ordnung in Benzolchromtricarbonyl und ungefähr 0,3. Ordnung in Benzol ist. Da

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_\Pi a^2 b^{0,3} \quad (3)$$

der Wert $n = 0,3$ außerhalb der Fehlergrenze von Null verschieden ist, muß angenommen werden, daß die Austauschreaktion nach zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen abläuft. Es wurde daher für \mathfrak{R}

³ Siehe z.B. Lit. ^{2b}.

der erweiterte Ansatz (4) verwendet³. Man trägt \mathfrak{R} bei konstantem a gegen b auf (Abb. 2) und erhält aus dem Achsenabschnitt d für $b = 0$

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{II} a^2 + \mathfrak{R}'_{II} a \cdot b \quad (4)$$

den Wert: $\mathfrak{R}_{II} a^2 = 0,38 \cdot 10^{-3}$ und aus der Steigung: $\mathfrak{R}'_{II} a = 0,129 \cdot 10^{-3}$. Daraus berechnet sich mit $a = 0,2$ der Wert $\mathfrak{R}_{II} = 9,5 \cdot 10^{-3}$ (l/Mol · Std) und $\mathfrak{R}'_{II} = 0,645 \cdot 10^{-3}$ (l/Mol · Std). Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Austauschreaktion sind somit einmal die effektiv wirksamen Stöße von zwei Benzolchromtricarbonylmolekülen miteinander und zum anderen die wirksamen Stöße einer Benzolchromtricarbonylmolekel mit einer Benzolmolekel, wobei jedoch der letztere Mechanismus mit einer wesentlich kleineren Geschwindigkeit verläuft.

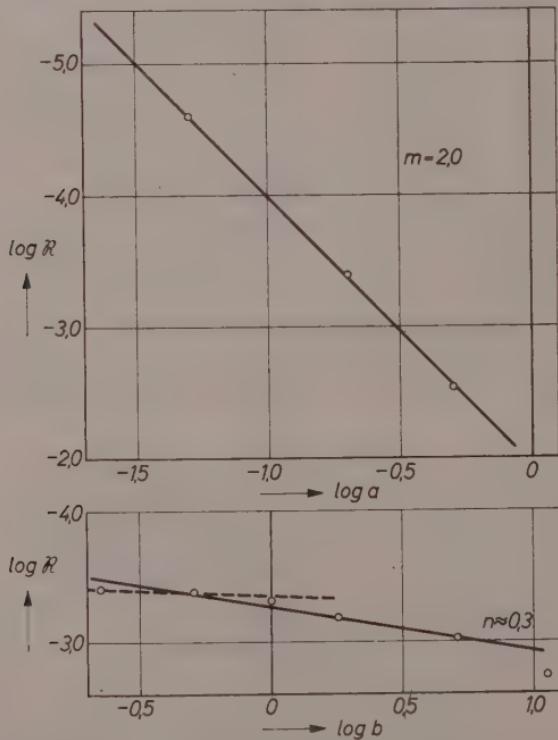


Abb. 1. $\log \mathfrak{R}$ als Funktion von $\log a$ bzw. $\log b$; $T = 160^\circ$

Tabelle 2. Die Geschwindigkeitskonstanten \mathfrak{R}_{II} und \mathfrak{R}'_{II}

T/C	\mathfrak{R}_{II} (l/Mol · Std)	\mathfrak{R}'_{II} (l/Mol · Std)	\mathfrak{R}_{II} (cm ³ /Mol · sec)	\mathfrak{R}'_{II} (cm ³ /Mol · sec)
140°	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-3}$	$0,445 \cdot 10^{-3}$	$0,047 \cdot 10^{-3}$
160°	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$0,645 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$0,179 \cdot 10^{-3}$
180°	$38,0 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$10,6 \cdot 10^{-3}$	$0,65 \cdot 10^{-3}$

Analog werden die Geschwindigkeitskonstanten für die Temperaturen 140° und 180°, welche in Tab. 2 angegeben sind, erhalten.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten erhält man dann über Abb. 3 die Aktivierungsenergien zu $E = 29,9 \frac{\text{keal}}{\text{Mol}}$ und $E' = 25,3 \frac{\text{keal}}{\text{Mol}}$, und die numerischen Werte in der ARRHENIUSSEN Gleichung zu:

$$\log \mathfrak{R}_{II} = \frac{-29,900}{2,3 \cdot 2 \cdot T} + 12,4; \quad \log \mathfrak{R}'_{II} = \frac{-25,300}{2,3 \cdot 2 \cdot T} + 8,95. \quad (5a \text{ u. } 5b)$$

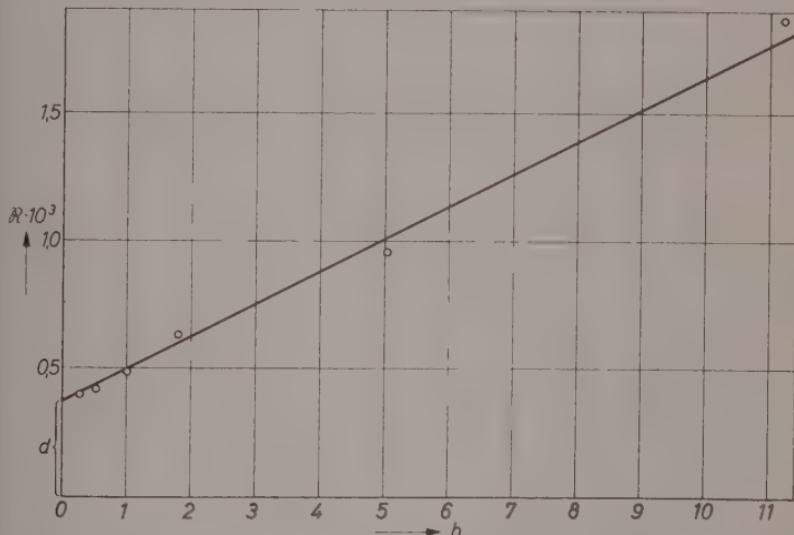


Abb. 2. Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} als Funktion von b für $a = 0,2$; $T = 160^\circ$

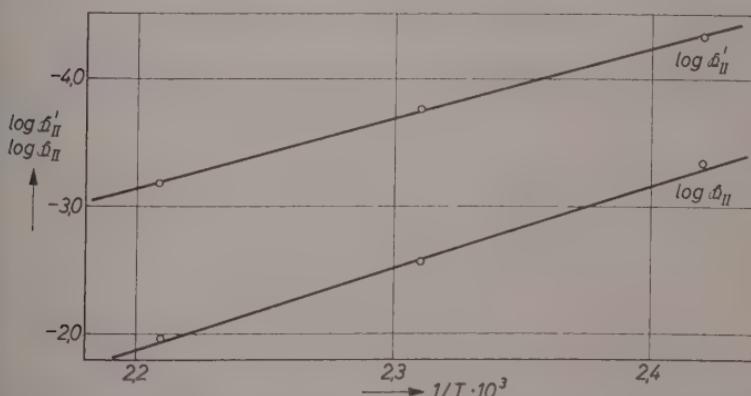
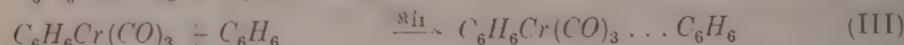
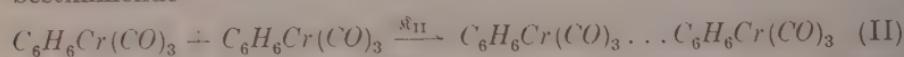


Abb. 3. $\log \mathfrak{R}'_{II}$ und $\log \mathfrak{R}_{II}$ als Funktion von $1/T$ (\mathfrak{R} in $\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$) (T in °Kelvin)

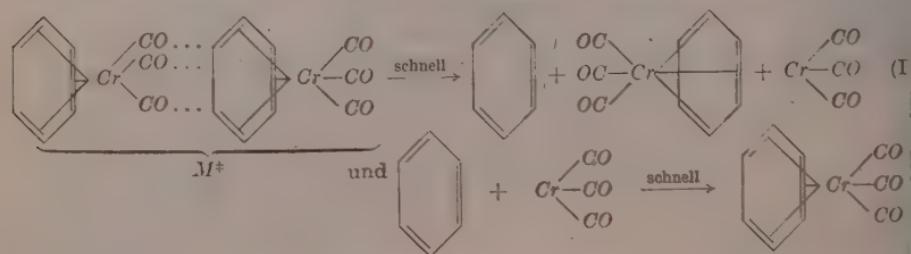
Diskussion der Reaktionsmechanismen

Von den einzelnen Reaktionsstufen wird in der Kinetik immer die mit der kleinsten Geschwindigkeit verlaufende gemessen. Der Austausch des Benzols im Benzolchromtricarbonyl mit dem in der Lösung vorhandenen C-14-markiertem Benzol verläuft nun über die beiden geschwindigkeitsbestimmenden Schritte (II) und (III), wobei Reaktion (II) wesentlich schneller abläuft. Nach (II) ist der geschwindigkeitsbestimmende



Schritt die Bildung eines aktivierten Übergangskomplexes M^\ddagger , bestehend aus zwei Molekülen $C_6H_6Cr(CO)_3$, während nach (III) die Bildung eines Übergangskomplexes M'^\ddagger , bestehend aus einer $C_6H_6Cr(CO)_3$ - und einer C_6H_6 -Molekel, anzunehmen ist.

Nach (II) tritt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt überhaupt kein Austausch der Aktivität ein. Wir nehmen daher vorläufig an, daß in dem aktivierten Übergangskomplex die mittelständige Benzolmolekel von der linken Molekel unter Umklappen der 3 CO-Gruppen und Ausstoßen der ursprünglich gebundenen Benzolmolekel übernommen wird (IV). Das dabei intermediär entstehende sehr reaktive Bruchstück $Cr(CO)_3$ bindet dann unmeßbar rasch eine in der Lösung vorhandene Benzolmolekel unter Rückbildung von $C_6H_6Cr(CO)_3$, wodurch der Austausch der Aktivität zustande kommt. Da das Benzol im Benzolchromtricarbonyl, wie Dipolmomentmessungen zeigten⁴, Elektronenakzeptoreigenschaften besitzt, kann man annehmen, daß in dem Übergangskomplex M^\ddagger die gefüllten d-Orbitals des linken Chromatoms bereits mit den π -Orbitals an der mittelständigen Benzolmolekel überlappen, wodurch die neu zu bildende Chrom-Benzol-Bildung



⁴ W. STROHMEIER und D. VON HOBE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64 (1960) 945.

bereits vorgebildet ist. Die Umklappung der *CO*-Liganden in einem aktivierten Übergangskomplex mit anschließender Ausstoßung von Liganden wurde schon von E. O. FISCHER et al.⁵ bei der Bildung von Benzolchromtricarbonyl aus Chromhexacarbonyl und Benzol angenommen.

Für eine Mehrzentrenreaktion kann man nach (6) aus der Geschwindigkeitskonstanten \mathfrak{R} (in $\text{cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}$) eine formale Gleichgewichtskonstante K^\ddagger des aktivierte Komplexes berechnen⁶. Mit

$$\mathfrak{R} = \frac{k \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (6)$$

dieser erhält man dann nach (7) die freie Bildungsenthalpie ΔF^\ddagger des

$$\Delta F^\ddagger = -R \cdot T \cdot 2,3 \cdot \log K^\ddagger \quad (7)$$

aktivierten Komplexes und mit der Enthalpie ΔH^\ddagger (8) die Entropie

$$\Delta H^\ddagger = E - R \cdot T \quad (8)$$

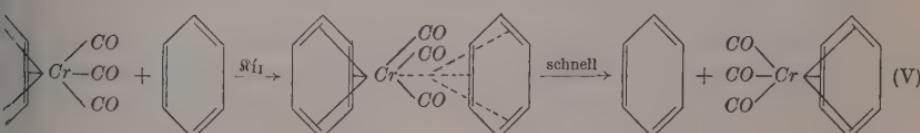
$$\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta F^\ddagger)/T \quad (9)$$

der Aktivierung ΔS^\ddagger (E = Aktivierungsenergie nach 5a bzw. 5b). Diese thermodynamischen Daten sind in Tab. 3 für die Temperatur $T = 433^\circ\text{K}$ zusammengestellt.

Tabelle 3. Thermodynamische Daten der aktivierte Übergangskomplexe

	$C_6H_6Cr(CO)_3 \dots C_6H_6Cr(CO)_3$	$C_6H_6Cr(CO)_3 \dots C_6H_6$
K^\ddagger	$2,92 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{Mol}$	$1,98 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{Mol}$
ΔF^\ddagger	30,8 (kcal/Mol)	33,30 (kcal/Mol)
ΔH^\ddagger	29,0 (kcal/Mol)	24,4 (kcal/Mol)
ΔS^\ddagger	-4,2 (cal/grad · Mol)	-20,5 (cal/grad · Mol)

Im Gegensatz zu Mechanismus (II) wird bei dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nach (III) die Aktivität bereits beim Zerfall des aktivierten Übergangskomplexes M'^\ddagger ausgetauscht, da im Übergangskomplex eine Bindung zwischen dem Chrom des sterisch deformierten $C_6H_6Cr(CO)_3$ und einer Benzolmolekel ausgebildet werden muß (V).



⁵ E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und W. SEMMLINGER, Chem. Ber. 91 (1958) 2763.

⁶ Siehe z.B.: A. A. FROST und R. G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, London 1953. Dort Angabe der Originalliteraturen.

Trotz der kleineren Aktivierungsenergie der Reaktion (III) ist diese weniger begünstigt, da die Entropieänderung bei der Bildung des Übergangskomplexes M'^\ddagger mit $\Delta S^\ddagger = -20,5$ (cal/grad·Mol) stark negativ ist. Dies bedeutet eine verminderte Wahrscheinlichkeit des Überganges von Freiheitsgraden der Rotation in solche der Schwingung. Dieser Effekt fällt bei der Bildung des Übergangskomplexes M^\ddagger weniger ins Gewicht, da in diesem Falle die Benzolmolekel, mit welcher eine neue Bindung gebildet werden muß, starr im Benzolchromtricarbonyl fixiert ist. Aus der theoretischen Behandlung der Bildung eines nichtlinearen Übergangskomplexes aus zwei nichtlinearen Molekülen ergibt sich der sterische Faktor: $p \sim 10^{-5}$, und der Frequenzfaktor A in der ARRHENIUSSEN Gl. (10) zu: $A \sim 10^9$ (es ist nur sinnvoll die Größenordnungen zu diskutieren). Für Reaktion (II) ist $A \sim 10^{12}$ (Gl. 5a)

$$\mathfrak{R} = A \cdot 10^{-E/2,3 \cdot R \cdot T} = p \cdot C \cdot 10^{-E/2,3 \cdot R \cdot T} \quad (10)$$

und für Reaktion (III): $A' \sim 10^9$ (Gl. 5b). Nach der Stoßtheorie ist für eine bimolekulare Reaktion die Stoßfrequenz $C \sim 10^{14}$ (ccm/Mol · sec). Daraus ergibt sich der sterische Faktor für Reaktion (II) zu $p \sim 10^{-2}$, während er für Reaktion (III) zu $p \sim 10^{-5}$ in Übereinstimmung mit der Theorie der aktivierte Übergangskomplexe gefunden wird. Daß für Reaktion (II) der sterische Faktor wesentlich größer ist, führen wir auf die Elektronenakzeptoreigenschaften des Benzols im Benzolchromtricarbonyl und die dadurch hervorgerufene Wechselwirkung mit den d -Orbitals am Zentralatom des Reaktionspartners zurück. Diese Wechselwirkung drückt sich in einem gegenüber Reaktion (III) vergrößerten Wirkungsradius σ der Reaktionspartner aus. De facto ist der in Gl. (10) enthaltene sterische Faktor p nach $p = p' \cdot \sigma^2$ das Produkt aus dem eigentlichen sterischen Faktor p' und dem Quadrat des Wirkungsradius σ , wenn dieser auf den in $C \sim 10^{14}$ enthaltenen Wirkungsradius bezogen wird,

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Research Corporation, New York und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Über Halogensubstitutionsreaktionen am $PtCl_6^{2-}$ -Komplex. Das System $PtCl_6^{2-}-Br^-$

Von

ROLF DREYER

Arbeitsgruppe Radiochemie, Kernforschungsanlage Jülich

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. März 1961)

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Substitutionsreaktion $(PtCl_6)^{2-} + Br^-$ wurden gemessen. Oxydations- und Reduktionsmittel führen zu einer Verminderung bzw. Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. $PtCl_4^{2-}$ beschleunigt die Reaktion.

Es wird ein Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von Platin(II)-Verbindungen diskutiert.

Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über den Isotopenaustausch und die Substitutionsreaktionen an Platin(IV)-Komplexverbindungen untersuchten wir das System $PtCl_6^{2-} + Br^-$. Neben der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion interessierte uns die Wirkung von Oxydations- und Reduktionsmitteln, sowie von Platin(II)-Verbindungen auf die Substitutionsreaktion. Es ist bekannt, daß geringe Zusätze von Oxydationsmitteln die Geschwindigkeit der Isotopenaustauschreaktion im System $PtCl_6^{2-} + Cl^-$ stark herabsetzen^{1,2}, ferner, daß eine Zugabe von Reduktionsmitteln und von Platin(II) in Form von $PtCl_4^{2-}$ die Austauschgeschwindigkeit im gleichen System vergrößert³. Ähnliche Feststellungen wurden auch von F. BASOLO und Mitarbeitern bei der Untersuchung von Substitutions- und Austauschreaktionen an Platin(IV)-Komplexen vom Typ $Pt(en)_2X_2^{2+}$ ⁴ gemacht.

¹ R. L. RICH and H. TAUBE, J. Amer. chem. Soc. **20** (1954) 2608.

² R. DREYER, Dissertation, Humboldt-Univ. Berlin (1958).

³ R. DREYER, diese Zeitschrift (im Druck).

⁴ F. BASOLO u. a., Ricerca sci. **280** (1958) 3.

Die Kinetik der Substitutionsreaktion in den Systemen $PtCl_6^{2-} + J^-$ und $PtBr_6^{2-} + J^-$ wurde erst kürzlich von A. J. POE und M. S. VAIDYA untersucht⁵. Das System $PtBr_6^{2-} + Cl^-$, in welchem auch bei geringer Cl^- -Konzentration die Substitutionsreaktion mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht, wurde von I. DREYER⁶ beschrieben.

Experimentelles

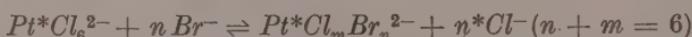
Wegen der Lichtempfindlichkeit des Halogenau austausches in den Platin(IV)-Verbindungen führten wir alle Messungen im Dunkeln aus. Die Probeentnahme erfolgte stets bei Rotlicht.

Das K_2PtCl_6 wurde mit ^{36}Cl markiert und der Fortgang der Substitution durch Brom an Hand von Aktivitätsmessungen verfolgt. Die Abtrennung der Komplexverbindungen aus den Versuchslösungen erfolgte jeweils durch Ausfällung als Cs_2PtCl_6 . K_2PtCl_6 wurde durch Umsetzung von $PtCl_4$ (Fa. Heraeus) mit 10%iger Chlorwasserstoffsäure, welche mit ^{36}Cl indiziert war, hergestellt. Die anfallende $H_2Pt^*Cl_6$ wurde filtriert und das Kaliumsalz dann mit KCl -gesättigter 10%iger HCl ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren in 10%iger HCl wurde das $K_2Pt^*Cl_6$ eine Stunde bei 110 °C getrocknet und über $NaOH$ aufbewahrt.

Das verwendete K_2PtCl_4 (Fa. Heraeus) wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert und bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

Da die oben genannte Substitutionsreaktion durch elementares Brom gehemmt wird⁷, bewahrten wir die verwendete Bromwasserstoffsäure über Dowex 1 auf⁸. Auch wurden die jeweiligen HBr -Lösungen vor dem Ansetzen der Versuche stets nochmals über frisch vorbehandeltes Dowex 1 gegeben. Nach dieser Behandlung konnte in der HBr kein elementares Brom mehr nachgewiesen werden.

Die Substitutionsreaktion



wurde unter folgenden experimentellen Bedingungen untersucht:

Konzentration des $K_2Pt^*Cl_6$ 0,01 Mol/Liter, Konzentration der HBr 5,04, 1,0, 0,2 und 0,06 n; die Versuchstemperatur war 82,5 °C, 64 °C, 45 °C und (in einem Falle) 20 °C.

⁵ A. J. POE and M. S. VAIDYA, Proc. chem. Soc. **118**, März 1960.

⁶ I. DREYER, Dissertation, TH Braunschweig, 1960.

⁷ R. DREYER und H. SCHMIDT, (unveröffentlicht).

⁸ M. ZIEGLER, Angew. Chem. **71** (1959) 283.

Abb. 1 gibt die Temperaturabhängigkeit der Cl^- - Br^- -Substitutionsreaktion in 1 n und 0,06 n HBr wieder. Als Ordinate wurde der $\log(1-F)$ ($F = {}^{36}Cl$ -Austauschgrad) und als Abszisse die Zeit in Minuten gewählt.

Die Meßwerte für die 5,04 und 0,2 n HBr sind übersichtshalber in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Temperaturabhängigkeit der Substitutionsreaktion in 5,04 n HBr und 0,2 n HBr

82,5 °C		64 °C		45 °C		20 °C	
$K_2PtCl_6 = 0,01$ M/L		$K_2PtCl_6 = 0,01$ M/L		$K_2PtCl_6 = 0,01$ M/L		$K_2PtCl_6 = 0,006$ M/L	
Zeit	1 - F	Zeit	1 - F	Zeit	1 - F	Zeit	1 - F
<i>HBr = 5,04 n</i>							
1	0,88	3	0,81	10	0,83	20	0,93
2	0,77	5	0,73	25	0,67	40	0,90
3	0,65	7	0,65	37	0,51	60	0,85
4	0,54	12	0,45	47	0,43	80	0,81
7	0,33	16	0,36	64	0,36	120	0,76
15	0,23	25	0,22	90	0,26	180	0,63
40	0,12	40	0,14	125	0,21	235	0,55
				181	0,17		
82,5 °C		64 °C		45 °C			
$K_2PtCl_6 = 0,01$ M/L		$K_2PtCl_6 = 0,01$ M/L		$K_2PtCl_6 = 0,01$ M/L			
Zeit	1 - F	Zeit	1 - F	Zeit	1 - F	Zeit	1 - F
<i>HBr = 0,2 n</i>							
10	0,80	15	0,88	10	0,95		
20	0,72	33	0,77	20	0,93		
30	0,60	50	0,67	30	0,90		
40	0,49	64	0,62	40	0,89		
50	0,46	79	0,56	60	0,86		
60	0,38	93	0,50	90	0,81		
70	0,38	127	0,45	180	0,71		
90	0,27	185	0,39	237	0,64		
120	0,16			360	0,52		
200	0,11						

Wie aus den Daten der Abb. 1 und Tab. 1 abzulesen ist, verlaufen die Substitutionsreaktionen nicht mit konstanter Geschwindigkeit. Im Bereich der $(1 - F)$ -Werte von 0,5 bis 0,35, was einer Substitution von

3 bis 4 Atomen Chlor im $PtCl_6^{2-}$ -entspricht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt.

Wir prüften nun den Einfluß von elementarem Brom sowie von weiteren Oxydationsmitteln wie Cl_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $NaNO_2$ und $FeCl_3$ auf diese Substitutionsreaktion. In ähnlicher Weise wie im System $PtCl_6^{2-}-Cl^-$ (1,2,3) erfolgt auch hier in allen Fällen eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Tab. 2). In Abb. 2 (Kurven 5 bis 9) ist der Einfluß variabler Konzentrationen von $KMnO_4$ auf die Halogenaustauschgeschwindigkeit dargestellt.

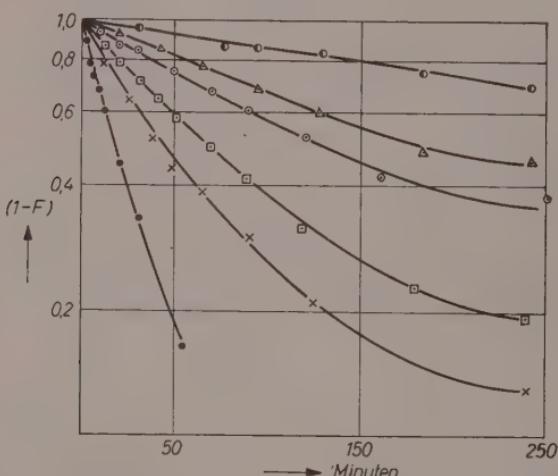


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Substitutionsreaktion $PtCl_6^{2-} + Br^-$. $HBr = 1\text{ n} \cdot 82,5^\circ\text{C}$, $\times 64^\circ\text{C}$, $\circ 45^\circ\text{C}$; $HBr = 0,06\text{ n}$, $\square 82,5^\circ\text{C}$, $\Delta 64^\circ\text{C}$, $\bullet 45^\circ\text{C}$

Es ist naheliegend, auch für das System $PtCl_6^{2-}-Br^-$ einen ähnlichen Reduktions- und Oxydationsmechanismus anzunehmen, wie er für das System $PtCl_6^{2-}-Cl^-$ diskutiert wird^{1,3}.

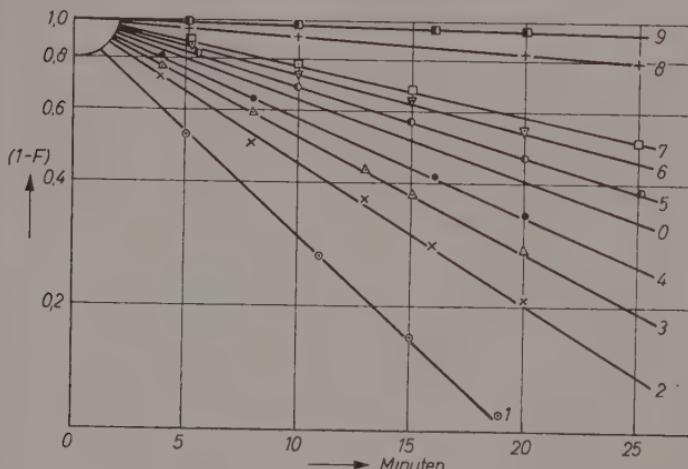
Wir prüften deshalb neben den Oxydationsmitteln auch die Wirkung von Reduktionsmitteln und von Platin(II) in Form von $PtCl_4^{2-}$ auf die Substitutionsreaktion.

Als Standardversuchsbedingungen wählten wir eine Lösung von 0,01 molarem $K_2Pt^*Cl_6$ in 1 n HBr bei einer Temperatur von $82,5^\circ\text{C}$.

Die jeweiligen Zusätze wurden der temperierten mit Dowex 1 vorbehandelten Bromwasserstoffsäure zugegeben. Anschließend wurde das Komplexsalz sofort ($Zeit\ t = 0$) gelöst. Die erhaltenen Substitutionskurven (Tab. 2) zeigen im Gegensatz zu den in Abb. 1 und Tab. 1 an-

eführten einen geradlinigen Verlauf. In Tab. 2 sind lediglich die gefundenen Austauschhalbwertszeiten in Gegenwart der Zusätze angegeben. Die Halbwertszeit des Austauschs unter Standardbedingungen beträgt 16 Minuten.

Aus Tab. 2 geht außerdem hervor, daß Reduktionsmittel schon in geringer Konzentration die Geschwindigkeit der Reaktion erhöhen. Ins interessierte besonders der Einfluß von Platin(II) in Form von K_2PtCl_4 auf die Austauschreaktion. Zwischen dem mehrfach umkristallisierten und dem käuflichen Ausgangssalz bestand praktisch



b. 2. Einfluß von K_2PtCl_4 und $KMnO_4$ auf die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion. ○ = ohne Zusatz; 1 ○ = $2,4 \cdot 10^{-4}$, 2 × = $1,7 \cdot 10^{-4}$, 3 △ = $8 \cdot 10^{-5}$, 4 = $1,7 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter K_2PtCl_4 , 5 ⊖ = $2,8 \cdot 10^{-7}$, 6 ▽ = $2,8 \cdot 10^{-6}$, 7 □ = $7,2 \cdot 10^{-6}$, 8 + $1,45 \cdot 10^{-5}$, 9 ■ = $2,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter $KMnO_4$

Tabelle 2. Halbwertszeiten der Austauschreaktion in Gegenwart von Zusätzen
Konz. K_2PtCl_6 = 0,01 Mol/Liter; HBr = 1,0 n; t = 82,5°C

Zusatz	Konz. Mol/Liter	$t_{1/2}$ Minuten	Zusatz	Konz. Mol/Liter	$t_{1/2}$ Minuten
None	—	16	$N_2H_4SO_4$	$5 \cdot 10^{-4}$	4
Cr_2O_7	$3,3 \cdot 10^{-5}$	450	$Na_2C_2O_4$	$1 \cdot 10^{-4}$	12
MnO_4	$2,8 \cdot 10^{-5}$	500	Na_2SO_3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	9
NO_2	$7,2 \cdot 10^{-6}$	42	Na_2SO_3	$4,3 \cdot 10^{-5}$	13
Cl_3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	42	Na_2SO_3	$1,0 \cdot 10^{-5}$	15
Cl_2	$7,5 \cdot 10^{-6}$	60			
Cl_2	$6,5 \cdot 10^{-6}$	45			
Cl_2	$5,0 \cdot 10^{-7}$	19			

kein Unterschied in der Wirksamkeit auf die Substitutionsreaktion. Die Konzentration des K_2PtCl_4 -Zusatzes wurde im Bereich von $2,4 \cdot 10^{-4}$ bis $1,7 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter variiert. Die Kurven 1 bis 4 in Abb. 2 geben die Ergebnisse wieder.

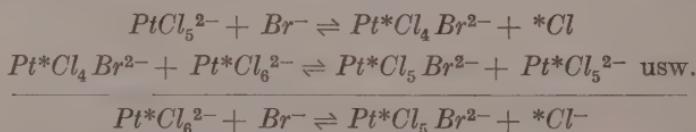
Wir können feststellen, daß bei allen angewendeten Konzentrationen die Zugabe von K_2PtCl_4 zu einer Beschleunigung der betrachteten Halogensubstitutionsreaktion führt.

Diskussion

Unsere Befunde über den Einfluß von Oxydations- und Reduktionsmitteln sowie von Platin(II) auf die Substitutionsreaktion $PtCl_6^{2-} - Br^-$ decken sich mit unseren Ergebnissen für die Isotopenaustauschreaktion im System $PtCl_6^{2-} - Cl^-$. Daher möchten wir annehmen, daß ein prinzipiell gleichartiger Reaktionsmechanismus vorliegt.

In ähnlicher Weise, wie dies für die Reaktion $PtCl_6^{2-} + Cl^-$ gilt^{1,3}, erweist sich die Geschwindigkeit der hier untersuchten Reaktion stark abhängig von der Darstellung des verwendeten K_2PtCl_6 und dem Reinheitsgrad. Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse über die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion $PtCl_6^{2-} + Br^-$ unter dem Einfluß von Zusätzen deuten auf einen Reaktionsmechanismus unter wesentlicher Beteiligung von Redox-Vorgängen hin.

Für die Isotopenaustauschreaktion $PtCl_6^{2-} + Cl^-$ diskutierten R. L. RICH und H. TAUBE¹ einen Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von Platin(III) als Katalysator. Angewendet auf unser System können wir formulieren:

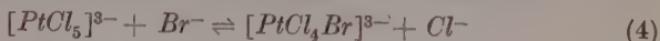
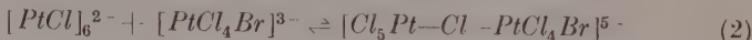
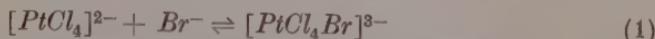


Die in Tab. 2 sowie Abb. 2 dargestellten Wirkungen von Reduktionsmitteln und von $PtCl_4^{2-}$ auf die Substitutionsreaktion lassen sich unseres Erachtens besser mit einem katalytischen Einfluß von Platin(II) auf die Reaktion in Einklang bringen.

Eine Platin(II)-Katalyse bei Austausch- und Substitutionsreaktionen im System vom Typ $Pt(en)_2X_2^{2+} + X^-$ bzw. $Pt(en)_2X_2^{2+} + Y^-$, $X = Cl^-$, $Y = Br^-$ wurde von F. BASOLO und Mitarbeitern gefunden⁴.

In Anlehnung an den von letztgenannten Autoren aufgestellten Reaktionsmechanismus möchten wir einen solchen für die Substitu-

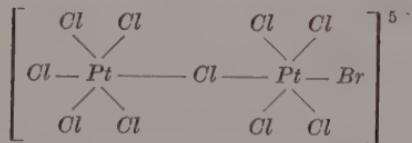
ionsreaktion etwa wie folgt formulieren unter Annahme eines Brückenkomplexes zwischen planaren Platin(II)- und oktaedrischen Platin(IV)-Verbindungen.



Die Wirkung von Oxydationsmitteln auf die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion sollte demnach in einer Oxydation des Katalysators Platin(II) zu Platin(IV) zu suchen sein, die der Reduktionsmittel in der Erzeugung von Platin(II) aus Platin(IV). Die reaktionsbeschleunigende Wirkung von Platin(II) wird auf diese Weise verständlich.

A. A. GRINBERG und Mitarbeiter^{9,10} diskutierten eine Reihe von möglichen Reaktionsmechanismen zur Deutung ihrer Ergebnisse bei den Isotopenaustauschreaktionen an Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexverbindungen.

Diese Autoren wiesen bereits auf die Möglichkeit der Anlagerung eines fünften Liganden an planaren Komplexionen der Art PtX_4^{2-} hin. Soll dem oben diskutierten Reaktionsmechanismus eine ausreichende Wahrscheinlichkeit zukommen, so muß beim Vorliegen eines Brückenkomplexes



wie in (2) formuliert, der Halogenaustrausch zwischen dem Komplexion $PtCl_4^{2-}$ und $Pt^*Cl_6^{2-}$ bei der Gegenwart geringer Mengen von Halogenionen mit einer annähernd gleichgroßen Austauschgeschwindigkeit wie bei der vorliegenden Substitutionsreaktion erfolgen. Dies konnte von uns experimentell nachgewiesen werden.

In einer Lösung von 0,01 M/1 $K_2Pt^*Cl_6$, 0,01 M/1 K_2PtCl_4 und 0,01 n HBr erfolgte der Halogenaustrausch bei 82,5 °C sehr schnell. Das Austauschgleichgewicht wird bereits nach 10 Minuten erreicht.

⁹ A. A. GRINBERG, L. E. NIKOLSKAJA und G. A. SCHAGISULTANOWA, Dokl. Akad. Nauk. (UdSSR) 6 (1955) 633.

¹⁰ A. A. GRINBERG und G. A. SCHAGISULTANOWA, Mitteilung Akad. Wiss. UdSSR 6 (1955) 981.

Um zu einer Abschätzung der Aktivierungsenergien der Substitutionsreaktion zu gelangen, wurden die R -Werte der Reaktionen aus den geradlinigen Teilen der Substitutionskurven berechnet.

$$-\ln(1-F) = R \cdot t \frac{a+b}{a \cdot b}.$$

$a = \text{Konz. } K_2PtCl_6; b = \text{Konz. } HBr$

Abb. 3. gibt die R -Werte in der $\log R - \frac{1}{T}$ -Darstellung wieder.

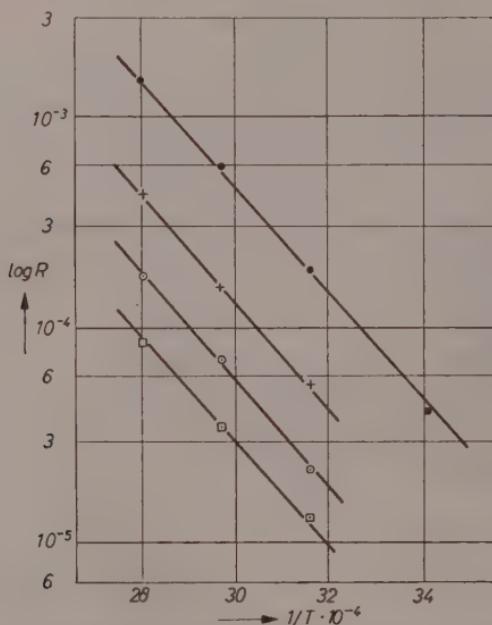


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der $\log R$ -Werte \bullet 5,04 n, HBr , \times 1,0 n HBr , \circ 0,2 n HBr , \square 0,06 n HBr

Die Aktivierungsenergien berechnen sich daraus zu

$$\begin{array}{ll} 5,04 \text{ n } HBr \cdot 13\,800 \text{ cal/Mol} & 0,20 \text{ n } HBr \quad 12\,000 \text{ cal/Mol} \\ 1,00 \text{ n } HBr \quad 13\,100 \text{ cal/Mol} & 0,06 \text{ n } HBr \quad 12\,100 \text{ cal/Mol}. \end{array}$$

Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie die im System $PtCl_6^{2-} + Cl^-$ ³. Die beobachtete Änderung der Substitutionsgeschwindigkeit (Abb. 1 und Tab. 1) lässt sich wohl hauptsächlich auf zwei Gründe zurückführen:

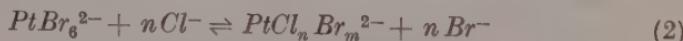
1. Durch Selbstzersetzung der Bromwasserstoffsäure bei längeren Versuchszeiten bzw. höheren Temperaturen entstehen immer Spuren

in elementarem Brom, die nach Erreichen einer Konzentration von größer als 10^{-7} Mol/Liter einen deutlich hemmenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen. Setzen wir Br_2 oder andere Oxidationsmittel von Anfang an dem System zu, so ist die Wirkung darin sich noch durch Selbstzersetzung zusätzlich bildenden geringen Mengen an Br_2 nicht mehr ausreichend, um zu einer meßbaren Verlängerung zu führen. Folglich finden wir dann geradlinige Substitutionskurven in der $\log(1 - F) - t$ -Darstellung (siehe Abb. 2).

2. Bei geringen HBr -Konzentrationen (kleiner als 0,15 n HBr) ist eben der Substitutionsreaktion



die Gegenreaktion



icht mehr zu vernachlässigen^{2,6}.

Beispielsweise wird bei $80^\circ C$, $[K_2PtBr_6] = 0,0093$ Mol/Liter und einer HCl -Konzentration von 0,06 n das Austauschgleichgewicht einer unummenzusammensetzung von $PtCl_{1,5} Br_{4,5}^{2-}$ entsprechend bereits nach 10 Minuten erreicht⁶. Als Resultierende der Reaktionen (1) und (2) ergibt sich bei niederen HBr -Konzentrationen ein nicht linearer Verlauf der Substitutionskurven in der $(1 - F) - t$ -Darstellung.

Die sich nach Reaktion (2) ergebende Möglichkeit, durch stufenweise Substitution des Br^- im $PtBr_6^{2-}$ durch Cl^- zu Platin(IV)-Komplexverbindungen vom Typ $PtCl_n Br_m^{2-}$ zu gelangen, wurde von DREYER⁶ überprüft. Es gelang auf diesem Wege, $Cs_2PtCl_1 Br_5$, $Cs_2PtCl_2 Br_4$, $Cs_2PtCl_3 Br_3$ und $Cs_2PtCl_4 Br_2$ herzustellen.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. W. HERR für Anregungen und Diskussion sowie für seine stete Förderung meinen Dank sagen.

Die Kinetik der Äthylen-Hydrierung an Nickel bei höherem Druck

Von

G.-M. SCHWAB, WERNER SCHMATZ* und **HEINRICH NOLLER**

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München und der
Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig)

Herrn Prof. E. Wiberg zum 60. Geburtstag in Freundschaft zugeeignet

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. April 1961)

Mit der vorliegenden Arbeit sollte entschieden werden, ob bei höherem Druck für die Kinetik der katalytischen Äthylen-Hydrierung an Nickel der LANG-MUIR-HINSHELWOOD- oder der ELEY-RIDEAL-Mechanismus zutrifft. Hierzu wurde ein Meßverfahren entwickelt. Die Möglichkeit einer Verfälschung der Meßergebnisse durch Diffusionseinflüsse wurde genau untersucht und ausgeschlossen. Die Ergebnisse entsprechen in einem Temperaturbereich von 60 bis 200°C und einem Druckbereich von 0 bis 10 kp/cm² dem ELEY-RIDEAL-Mechanismus. Aus der vollständigen kinetischen Analyse ergeben sich für die Adsorptionsenergie, die Aktivierungsenergie und den sterischen Faktor Werte, die sich gut mit den bei Niederdruck-Arbeiten gemessenen vergleichen lassen.

Einleitung

Die Hydrierung des Äthylenes an Metallkontakte ist, in der Erwartung eines besonders einfachen Modellfalles, schon häufig untersucht worden. Ein zusammenfassender Bericht¹ und spätere Arbeiten²⁻⁶

* PTB Braunschweig.

¹ G.-M. SCHWAB, H. NOLLER und J. BLOCK im Handbuch d. Katalyse, Bd. 5, 246—261, Springer-Verlag, Wien 1957.

² H. E. FARNSWORTH and R. F. WOODCOCK, Advances in Catalysis 9 (1957) 123.

³ D. O. SCHISSLER, S. O. THOMPSON and J. TURKEVICH, Advances in Catalysis 9 (1957) 37.

⁴ R. E. CUNNINGHAM and H. T. GWATHMEY, Advances in Catalysis 9 (1957) 25.

⁵ H. T. GWATHMEY and R. E. CUNNINGHAM, Advances in Catalysis 10 (1958) 89.

⁶ L. C. A. SCHUIT and L. L. VAN REIJEN, Advances in Catalysis 10 (1958) 298.

eigen, daß eine einheitliche Auffassung noch nicht erreicht ist. Überinstimmend werden geringe scheinbare Aktivierungsenergien zwischen 0 und 10 kcal/Mol gemessen, die mit der Temperatur sinken, zuweilen sogar jenseits eines Temperatur-Optimums negativ werden. Die Reaktionsordnung ist die erste nach dem Wasserstoff- und nullte bis erste nach dem Äthylen-Druck. Der eine von uns^{7,8} hat diese Befunde mit der bei steigender Temperatur abnehmenden Oberflächenbedeckung durch das stärker adsorbierbare Äthylen gedeutet, jedoch sind auch abweichende Auffassungen geäußert worden⁹⁻¹¹.

Es bieten sich nach LAIDLER¹² vornehmlich zwei Reaktionsmechanismen zur Deutung an:

1. Der RIDEAL-ELEY-Mechanismus

Nehmen wir an, gasförmiger Wasserstoff reagiere mit adsorbiertem Äthylen, so erhalten wir für die Reaktionsgeschwindigkeit v den Ausdruck:

$$v = \frac{k b_e p_e p_h}{1 + b_e p_e + b_h p_h}, \quad (1)$$

wo die b Adsorptionskoeffizienten, die p Partialdrücke, die Indices e Äthylen und h Wasserstoff bedeuten. k ist eine Geschwindigkeitskonstante. Nur selten⁸ ist der Term $b_h p_h$ meßbar, so daß gewöhnlich resultiert:

$$v = \frac{k b_e p_e p_h}{1 + p_e b_e} \quad (2)$$

(über eine möglicherweise abweichende Bedeutung der Konstanten siehe später).

1. Der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus

Nehmen wir dagegen an, die beiden Gase reagieren innerhalb einer gemischten Adsorptionsschicht (zweidimensionales Gas) miteinander, so erhalten wir mit denselben Bezeichnungen:

$$v = \frac{k b_e b_h p_e p_h}{(1 + b_e p_e)^2}. \quad (3)$$

⁷ G.-M. SCHWAB, Z. physik. Chem., Abt. A **171** (1934) 421.

⁸ G.-M. SCHWAB und H. ZORN, Z. physik. Chem., Abt. B **32** (1936) 169.

⁹ G. H. TWIGG, Discuss. Faraday Soc. **8** (1950) 47.

¹⁰ G. JORIS, H. S. TAYLOR and J. C. JUNGERS, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1982, 1999.

¹¹ O. BEECK, Discuss. Faraday Soc. **8** (1950) 118.

¹² K. J. LAIDLER, Discuss. Faraday Soc. **8** (1950) 47.

Beide Ausdrücke sind bei mäßigen Drucken kaum unterscheidbar. Entscheidend ist aber das folgende: Nach Gl. (3) sollte bei festgehaltenem Wasserstoffdruck und konstanter Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit v bei einem Äthylenpartialdruck $p_{e\max} = 1/b_e$ ein Maximum durchlaufen. Ein solches wurde tatsächlich von TOYAMA¹³ an Nickel, von PEASE¹⁴ an Kupfer und von den Brüdern FARKAS¹⁵ an Platin gefunden, von anderen Autoren dagegen nicht.

Folgende Überlegung war deshalb Ausgangspunkt unserer Untersuchung: Wenn die Konstante b_e die physikalische Bedeutung eines Adsorptionskoeffizienten hat, so wird sie mit steigender Temperatur wegen

$$b_e = b_{e_0} \cdot e^{+\lambda_e/RT} \quad (4)$$

kleiner und deshalb $p_{e\max}$ größer. Sollte also das von den genannten Autoren gefundene Maximum durch den LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus hervorgebracht sein und nicht durch andere Umstände (Vergiftung), so müßte es auch bei höheren Temperaturen und gleichzeitig höheren Drucken zu finden sein. Überdies war es allgemein interessant, zu prüfen, ob die Kinetik der Hydrierung bei höheren Drucken sich ebenso verhält, wie bei normalem Druck¹⁶.

Versuchsanordnung

Zur Ermittlung der angeführten Feinheiten der Kinetik ist nur die statische Methode geeignet. Das von uns benutzte Reaktionsgefäß (Abb. 1) ist ein zylindrischer Druckbehälter aus Messing mit einem Innenvolumen von 98 cm³. Sein Deckel D ist mit den Schrauben S und der Zwischenlage einer gut abgekapselten Teflon-Ringdichtung an das Grundgefäß G angezogen. Durch ihn führen mit Teflon-Scheiben isolierte und gedichtete 2 mm starke Kupferdrähte als Stromzuleitungen für den Nickeldraht-Katalysator. Vom Deckel führt eine Schraubenverbindung zum Manometer und eine zweite zum Einlaßventil. Die Bohrungen sind mit Messingröhren ausgelegt, um das Totvolumen zu vermindern. Zwischen der wärmeisolierenden Asbestplatte A und dem Reaktionsgefäß G befindet sich eine elektrische Heizplatte H , mit der das Gefäß auf eine bei Th_1 geregelte und bei Th_2 gemessene erhöhte

¹³ O. T. OYAMA, Rev. physic. Chem. Japan 11 (1937) 153.

¹⁴ R. N. PEASE, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 1196.

¹⁵ A. and L. FARKAS, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 22.

¹⁶ L. ALTMANN und M. NEMZOW, Acta physicochim. URSS 1 (1934) 429; C35II 966.

Temperatur von 30 bis 60° gebracht werden kann. Dies dient der besseren Regelung und der Verminderung der Abweichungen vom idealen Gasgesetz.

Das Gefäß steht auf einem Laboratoriums-Magnetrührer R , dessen Magnet M_1 den inneren Magneten M_2 mit 900 U/Min. maximal mitnimmt und so den Propeller P bewegt, der eine Umwälzgeschwindigkeit des Gases von etwa 15 cm/sec (bei einer Atmosphäre) bewirkt.

Das Manometer der Güteklaasse 0,6 mißt von 0 bis 16 kp/cm² auf $\pm 0,01$ kp/cm²; wegen Hysterese ist die Genauigkeit der absoluten Drucke $\pm 0,04$, der Differenzen $\pm 0,02$ kp/cm². Der Totraum (den wir wegen Vergiftungsgefahr nicht mit Flüssigkeit füllten) betrug $V_F = 17$ cm³ gegen ein Reaktionsvolumen von $V = 98$ cm³. Es wurde eine entsprechende Korrektur angebracht (siehe unten), gestützt auf die Befunde, daß sich die nacheinander eingefüllten Gase zwar in der Manometerfeder durch Strömung durchmischen, daß jedoch die Reaktion selbst nicht durch Diffusion den Manometerraum erfaßt.

Die Gase, Wasserstoff, Äthylen, Argon und Äthan wurden Druckflaschen entnommen und durch Druckleitungen, Kegel- oder Plattenventile mit entfetteten Stopfbuchsen dem Reaktionsgefäß zugeführt. Luft wurde nicht durch Evakuieren (Öleinsaugung!), sondern durch 10- bis 20maliges Spülen entfernt. Massenspektrometrische Analysen zeigten für alle Gase weniger als 0,03% Verunreinigungen, abgesehen von einem unschädlichen Stickstoffgehalt (0,3%) im

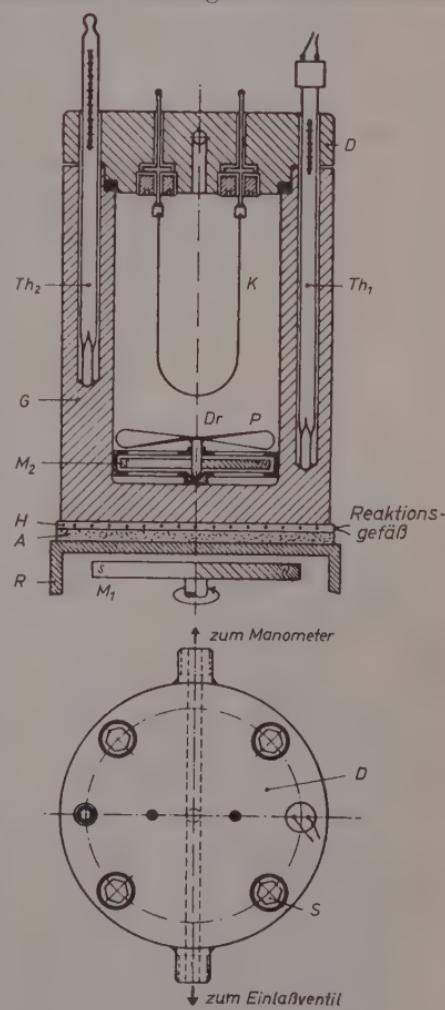


Abb. 1. Reaktionsgefäß

Wasserstoff. Eine Anlage zur Entfernung von Sauerstoff erwies sich als einflußlos und daher überflüssig. Gewöhnlich wurde der Wasserstoff zuerst eingefüllt, jedoch zeigte sich die Reihenfolge als unmaßgeblich.

Katalysator

Der Katalysator K war ein 80 bis 90 mm langer Nickeldraht von 0,2 mm \varnothing der Vakuumschmelze Hanau von 99,9% Reinheit (Verunreinigungen: Co , Cu). Er ist im blanken Zustand wenig aktiv und wurde daher in Luft von Atmosphärendruck bei 850 bis 1150°C oxydiert bis zu einer Schichtdicke von 2 bis 6 μ (aus dem Widerstand gemessen) und dann unter 9 kp/cm² Wasserstoff bei 300 bis 420° wieder reduziert, wobei er sich mit einer feinporösen Nickelschicht bedeckte.

Temperaturregelung

Der Widerstand des Katalysatordrahtes wurde bei verschiedenen, durch äußere Heizung erzeugten Temperaturen gemessen und daraufhin der jeweilige Widerstand bei elektrischer Eigenheizung als Maß der

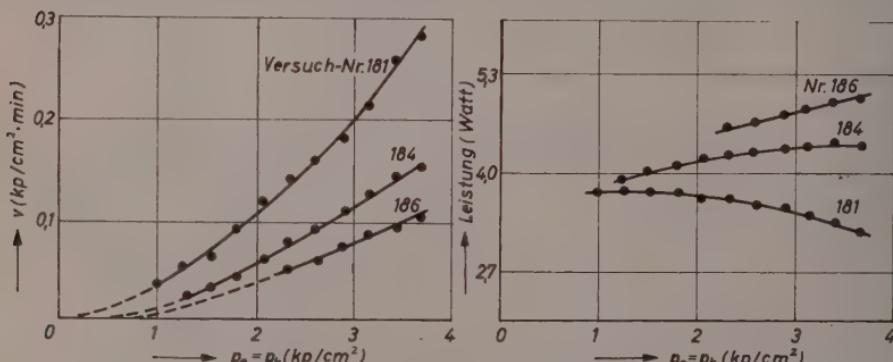


Abb. 2. Links: Reaktionsgeschwindigkeit. Rechts: Heizleistung, beides als Funktion des Äthylendruckes bei konstanter Temperatur von 185°C

Temperatur benutzt. Der Temperaturkoeffizient entsprach nahezu den Literaturwerten¹⁷. Eine Rechnung zeigt, daß die kalten Enden eine Korrektur in der Größenordnung von nur 1% bedingen. Die direkte Heizung war notwendig, weil die exotherme Reaktion den Katalysator aufheizt und diese Übertemperatur am besten bei einem dünnen Draht in einem kalten Reaktionsgefäß ausgeregelt werden kann. Zur Messung

¹⁷ F. HENNING, Temperaturmessung, 2. Aufl. J. A. Barth, Leipzig 1955, S. 107.

und Regelung befand sich der Draht in einer hochohmigen WHEAT-STONESCHEN Meßbrücke und einer niederohmigen Regelbrücke, in der ein Elnik-Kompensations-Verstärker ein polarisiertes Relais steuerte, das einen zu einem Vorwiderstand des Heizkreises parallelen Leistungs-transistor ein- und ausschaltete. Wegen der verschwindenden Totzeit eines Heizdrahtes genügt eine solche Zweipunkt-Regelung, um die Temperatur auf $\pm 1^\circ\text{C}$ festzuhalten. Wie unterschiedlich die Heizleistung bei verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit sein kann (wegen der Wärmeleitfähigkeit des verschwindenden Wasserstoffs), zeigt Abb. 2. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 60° und 220°C .

Auswertung

Auf Grund der erwähnten Korrektur für deren Totraum und der Stöchiometrie der Reaktion berechnen sich die Partialdrucke der Ausgangsgase p_e und p_h sowie der Äthandruck p_a aus den Anfangsdrucken p_0 und dem jeweiligen abgelesenen Druck p folgendermaßen:

$$p_e = p - p_{h_0} - \frac{V_F}{V} p_{h_0} (1 - p/p_0) \quad (5)$$

$$p_h = p - p_{e_0} - \frac{V_F}{V} p_{e_0} (1 - p/p_0) \quad (6)$$

$$p_a = p_0 - p + \frac{V_F}{V} (p_0 - p) . \quad (7)$$

Die Richtigkeit dieser Gleichungen ergibt sich daraus, daß die so berechneten Enddrucke mit den gemessenen innerhalb 1% übereinstimmen (weitere kleinere Korrekturen sind die Erhöhung der mittleren Gefäßtemperatur durch die Heizung des Katalysators und die Abweichung insbesondere des Äthans vom idealen Gasgesetz). Die Reaktionsgeschwindigkeit v wird als Druckänderung aus Differenzen-Quotienten über Intervalle von ungefähr $0,5 \text{ kp/cm}^2$ entnommen.

Da sowohl nach Gl. (2) wie nach Gl. (3) erste Reaktionsordnung nach dem Wasserstoff erwartet wird, kann ein erster Überblick gewonnen werden, wenn v/p_a gegen p_e aufgetragen wird. Abb. 3 zeigt ein solches Beispiel und läßt bereits erkennen, daß bis zu 4 kp/cm^2 ein Maximum nicht auftritt, wie es nach Gl. (3) (LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus) zu erwarten wäre. Da das Maximum aber bei noch höheren Drucken liegen könnte, die der Versuch nicht umfaßt, sollen die Gleichungen auch noch umgeformt werden: Aus (2) wird dann:

$$\frac{p_e p_h}{v} = \frac{1 + b_e}{k b_e} p_e = A + B p_e \quad (8)$$

und aus (3) wird:

$$\sqrt{\frac{p_e \cdot p_h}{v}} = \frac{1 + b_e p_e}{\sqrt{k \cdot b_e b_h}} = A' - B' p_e. \quad (9)$$

Abb. 4 zeigt aber, daß in dem überstrichenen Druckbereich beide Auftragungen durch gerade Linien wiedergegeben werden können, daß also bis 4 km/cm^2 eine Entscheidung nicht gefällt werden kann. Das ist auch der Grund dafür, daß bisher aus Niederdruck-Versuchen niemals zwischen beiden Mechanismen entschieden werden konnte. Neuere Niederdruckversuche in unserem Institut (G. MUTZBAUER) zeigen aber doch, daß auch da Gl. (2) bzw. (8) die Messungen besser wiedergibt.

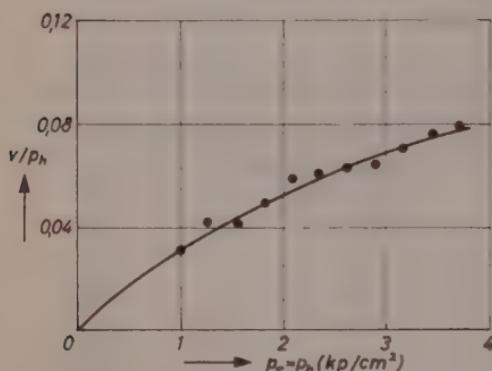


Abb. 3

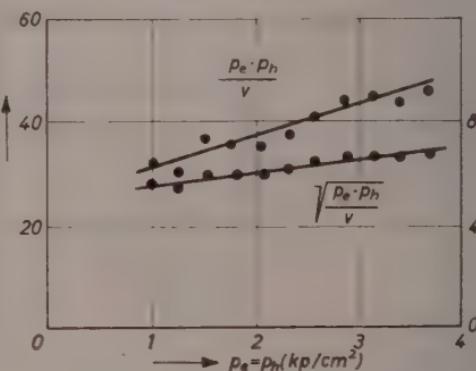


Abb. 4

Abb. 3. Reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Äthylen-Druckes

Abb. 4. Auftragung des Versuchs von Abb. 3 nach Gl. (8) und (9)

Eine dritte Auswertungsmöglichkeit stützt sich auf die Integration der Geschwindigkeitsgleichung. Für stoichiometrisches Ausgangsgemisch ($p_{e_0} = p_{h_0}$) und den ELEY-RIDEAL-Mechanismus z.B. ergibt sich aus (2) der Ausdruck:

$$\frac{1/p_e - 1/p_{e_0}}{t - t_0} = kb \frac{1 + \frac{V_F}{2V}}{C} - b_e \frac{\ln p_{e_0} - \ln p}{t - t_0}, \quad (10)$$

wo C der Proportionalitätsfaktor ist, der Reaktionsgeschwindigkeit und Druckabnahme-Geschwindigkeit miteinander verbindet.

Wir werden uns zur Ermittlung der Reaktionsordnungen und der Zahlenwerte der Konstanten von Fall zu Fall der verschiedenen Auswertungen bedienen.

Ergebnisse

a) Vergiftung und Alterung

Es ist eine vielfältige Erfahrung, daß Äthylen selbst die Nickelkatalysatoren irreversibel vergiftet, vermutlich durch Ablagerung von schwer hydrierbaren Spaltprodukten. Überdies kann die oben erwähnte poröse Deckschicht durch Sinterung bei höheren Temperaturen kompakt werden. Deshalb ist auch durch Nachreduktion mit Wasserstoff die ursprüngliche Aktivität zwar teilweise, nicht aber ganz wiederherzustellen. Unsere Beobachtungen bestätigen diese Tatsachen: Die Katalysatoren erleiden schon bei der ersten Messung einen Wirkungskeitsverlust auf den 10. bis 20. Teil, sind jedoch danach im porösen Zustand bei Temperaturen unterhalb 160° so stabil, daß dies auch die Anwesenheit etwaiger giftiger Fremdstoffe im Gasgemisch ausschließt. Erst bei höheren Temperaturen tritt ein langsam fortschreitender Aktivitätsverlust auf.

b) Diffusionshemmung

Bei statischer Versuchsanordnung ist die Frage zu prüfen, ob und inwieweit 1. die Diffusion im freien Gasraum zur Drahtoberfläche, 2. die Diffusion innerhalb der Poren der Katalysator-Deckschicht für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend wird. Zu 1. haben wir Experimente mit Argon-Zusatz in gleicher Menge wie die der Reaktionspartner durchgeführt. Bei 147°C ist von der Reaktionsgeschwindigkeit $0,12 \text{ kp/cm}^2 \text{ min}$ an deutlich ein hemmender Einfluß zu bemerken, der mit steigender Temperatur abnimmt. Die Dicke der „adhärierenden“ Schicht läßt sich dabei zu 30μ abschätzen, was der Erwartung entspricht. Meßwerte, die oberhalb der Grenze für Argonhemmung lagen, wurden daher verworfen.

Zu 2. ist folgende Überlegung zu machen: Die mittlere Porenänge L_p läßt sich aus der Dicken-Zunahme bei Oxydation und Reduktion des Drahtes zu etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ bestimmen, der mittlere Porenradius r_p aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen und aus Sinterungsergebnissen übereinstimmend zu 500 bis 1000 Å. Letzteres zeigt zunächst, daß bei freien Weglängen um 10^{-6} cm noch mit normalen Gasdiffusionskoeffizienten D gerechnet werden kann. Für den verarmten Äthylenpartialdruck in der Tiefe x der Pore p_{ex} gibt THIELE¹⁸ die Gleichung:

$$p_{ex}/p_e = - \frac{\exp \left[h \left(1 - \frac{x}{L_p} \right) \right] + \exp \left[-h \left(1 - \frac{x}{L_p} \right) \right]}{e^h + e^{-h}} \quad (11)$$

¹⁸ E. W. THIELE, Ind. Engng. Chem. **31** (1939) 916.

Tabelle 1

Versuchs-Nr.	Nr.	Katalysator Temperatur δ_K (°C)	Partialdruck p_e (kp/cm²)	Partialdruck p_n (kp/cm²)		Reaktions- ordnung m	Kehler Im	Maximale (Geschwindigkeit: v_{\max} (kp/cm² · min))
				Athylen	Wasserstoff			
77, 79 bis 82	4	188	1,0	1,0 bis 5,2	0,98	± 0,03	0,20	0,43
77, 79 bis 82	4	188	3,0	3,0 bis 7,1	1,02	± 0,03	0,13	0,13
76, 83 bis 85	4	188	0,5	0,5 bis 4,6	1,00	± 0,05	0,29	0,29
76, 83 bis 85	4	188	1,5	1,5 bis 5,6	1,03	± 0,04	0,12	0,12
87, 89, 91 bis 93	4	135	1,0	1,0 bis 5,2	0,96	± 0,03	0,25	0,25
87, 89, 91 bis 93	4	135	3,0	3,0 bis 7,1	0,98	± 0,03	0,19	0,19
97, 99 bis 100	4	168	2,0	2,0 bis 6,2	1,00	± 0,03	0,26	0,26
97, 99 bis 100	4	168	3,5	3,5 bis 7,6	1,00	± 0,03	0,21	0,21
102, 104, 109	4	188	1,5	1,5 bis 5,7	1,03	± 0,06	0,17	0,17
105, 106, 108	4	188	1,0	1,0 bis 5,1	0,89	± 0,08	0,09	0,09
105, 106, 108	4	188	1,5	1,5 bis 5,6	0,87	± 0,09	0,24	0,24
112 bis 114, 116	4	135	2,5	2,5 bis 6,6	0,90	± 0,03	0,18	0,18
112 bis 114, 116	4	135	3,5	3,5 bis 7,6	0,90	± 0,08	0,25	0,25
228 bis 230	8	160	2,0	2,0 bis 6,1	1,02	± 0,05	0,09	0,09
228 bis 230	8	160	4,0	4,0 bis 8,0	1,01	± 0,06	0,03	0,03
234 bis 238	8	160	2,0	2,0 bis 6,1	0,97	± 0,05	0,09	0,09
271, 275, 281	10	147	1,0	1,0 bis 5,2	1,01	± 0,03	0,16	0,16
271, 275, 281	10	147	2,0	2,0 bis 6,1	0,97	± 0,03	0,09	0,09

mit

$$h = L_p \sqrt{2k/r_p D}. \quad (12)$$

Wir setzen nun $x = L_p$, wodurch der Zähler in (11) den Wert 2 annimmt, entnehmen k den Experimenten mit glattem Draht bekannter Oberfläche und D der Literatur. Es ergibt sich dann $h = 0,25$ für die sog. Kat.-Kennzahl und damit $p_{eL}/p_e = 97\%$. Die Konzentrationsunterschiede infolge Diffusionshemmung sind also vernachlässigbar.

c) Reaktionsordnung nach dem Wasserstoff

Tab. 1 enthält eine große Zahl von Versuchen, in denen bei festgehaltenen Äthylendrucken p_{e_0} die Wasserstoffdrucke p_{h_0} in weiten Grenzen verändert wurden. Die dann erhaltenen Anfangs-Geschwindigkeiten wurden logarithmisch gegen den Logarithmus des p_{h_0} aufgetragen

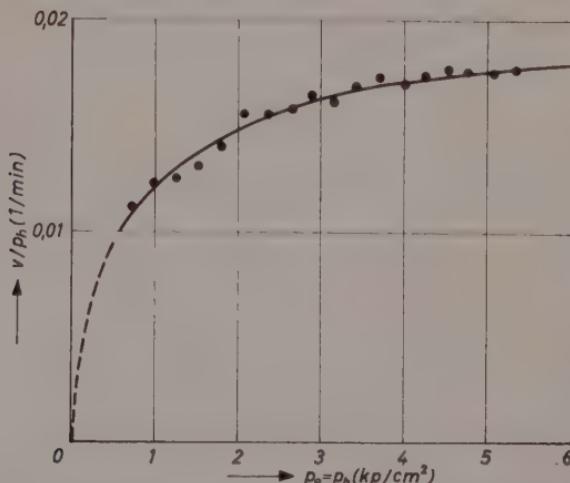


Abb. 5. Reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Äthylendruckes

und aus den erhaltenen Neigungen die Reaktionsordnungen der Tabelle bestimmt. Man sieht, daß bis zu 8 kp/cm^2 innerhalb der sehr geringen Abweichungen die erste Ordnung gefunden wird ($0,97 \pm 0,07$).

d) Reaktionsordnung nach dem Äthylen

Das vorstehende Ergebnis erlaubt es uns, in jedem Einzelversuch v/p_h als Funktion des Äthylendruckes zu untersuchen, wie dies schon in Abb. 3 geschehen war. Abb. 5 gibt eine solche Auftragung bis zu

6 kp/cm² wieder, und noch immer ist kein Maximum zu sehen, vielmehr eine der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme entsprechende Kurve, was Gl. (2) entspricht, also dem RIDEAL-ELEY-Mechanismus. Abb. 6

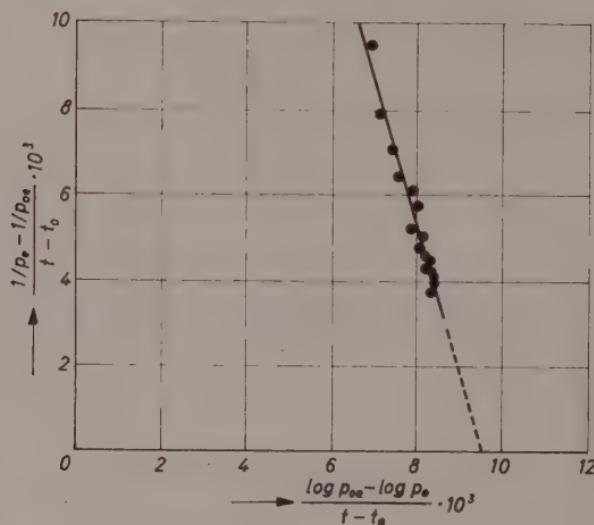


Abb. 6. Auftragung des Versuchs von Abb. 5 nach Gl. (10)

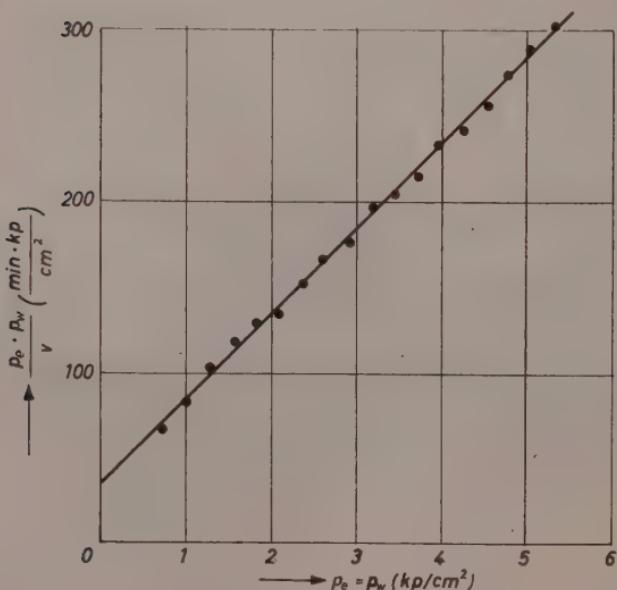


Abb. 7. Auftragung des Versuchs von Abb. 5 nach Gl. (8)

zeigt die Auftragung desselben Versuches nach der integrierten Gl. (10), die eine gerade Linie ergibt, ebenso wie Gl. (8) in Abb. 7, wohingegen der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus nach Gl. (9) in Abb. 8 deutlich nicht auf eine Gerade führt. Dasselbe Ergebnis konnte bei allen ausgewerteten Versuchen bestätigt werden, so daß eindeutig (2) und nicht (3) die Kinetik der Hydrierung bis zu 10 kp/cm² Gesamtdruck wiedergibt.

e) Temperaturabhängigkeit

In Gl. (8) hat A , also der Ordinatenabschnitt in Abb. 7, die Bedeutung $A = 1/k \cdot b_e$ und B , der Neigungstangens, die Bedeutung $B = 1/k$. So lassen sich k , die Geschwindigkeitskonstante, und b_e , der

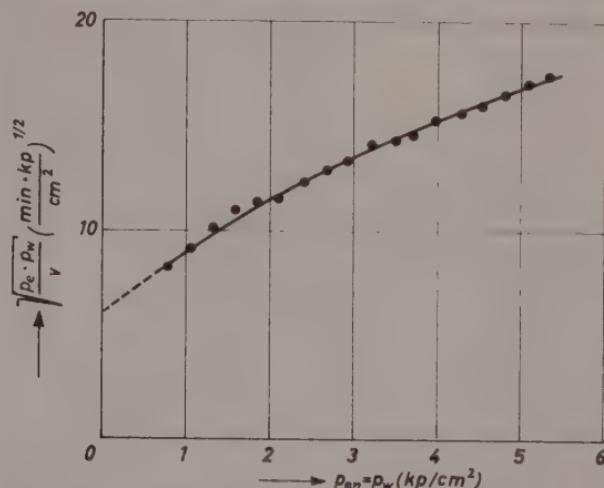


Abb. 8. Auftragung des Versuchs von Abb. 5 nach Gl. (9)

Adsorptionskoeffizient, aus jedem Versuch für die betreffende Temperatur bestimmen. Es muß nun gelten:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (13)$$

$$b_e = b_{e_0} \cdot \exp(\lambda_e/RT) \quad (14)$$

mit der Aktivierungsenergie E und der Adsorptionsenergie des Äthylens λ_e . Wir haben deshalb alle gemessenen Konstanten in üblicher Weise logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen, um E und λ_e zu bestimmen. Die senkrechten Strecken in der Abb. 9 deuten die Fehlergrenzen an; $k \cdot b_e$ ist nur bei hohen

Temperaturen sicher ablesbar. k dafür nur bei tiefen Temperaturen genau, so daß b_e im mittleren Temperaturbereich um 100°C die höchste Genauigkeit besitzt. Tab. 2 gibt die gefundenen Werte wieder, zusammen mit Angaben aus der Literatur.

Diskussion

Der von uns verwandte Äthylenpartialdruck von maximal 6 kp/cm^2 liegt um eine Größenordnung und mehr über dem in den bisherigen Arbeiten. Wir sahen, daß wir uns hier bereits an der Grenze des Gebietes chemischer Geschwindigkeitsbestimmung befinden; es läßt sich zeigen, daß bei Steigerung der Drucke um eine weitere Größenordnung die Geschwindigkeit schon 10 mal größer wäre, als der höchste noch nicht diffusionsbeeinflußte Wert von $0,01 \text{ kp/cm}^2 \cdot \text{min}$, und es handelt sich dabei um die Diffusion zur Drahtoberfläche hin.

Das dem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus entsprechende Maximum bei einem bestimmten Äthylendruck konnte nach unseren Befunden bei hohen Drucken so wenig gefunden werden, wie bisher in den meisten Niederdruckarbeiten. An Nickel hatte es bisher nur TOYAMA¹³ festgestellt in Form geringer Geschwindigkeitsabnahme bei steigendem p_e . Berechnet man aus seinen Angaben (1. c Abb. 4, 5, 8, 10) näherungsweise λ_e , so erhält man den für Chemisorption viel zu geringen Wert von $1,2 \text{ kcal/Mol}$.

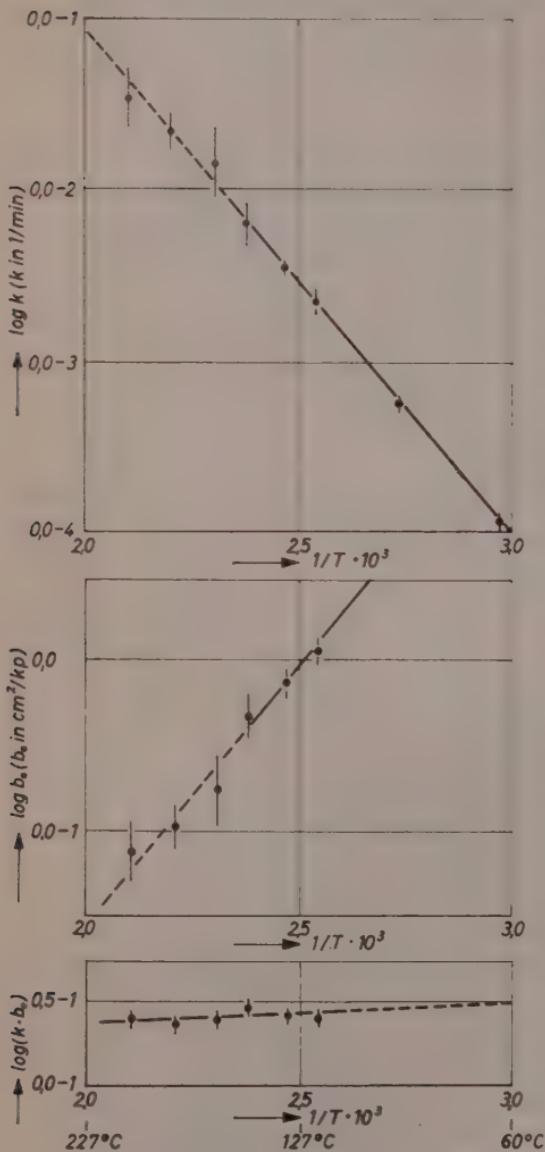


Abb. 9. ARRHENIUS-Diagramme zur Bestimmung von E und λ_e .

Tabelle 2. Aktivierungs- und Adsorptions-Energien

Katalysator	Bezeichnung	p_e (Torr) maximal	Temperatur- Bereich	E	λ_e	$E - \lambda_e$	Lit.	Bemer- kung
porös nachreduziert	10 4	2200 1500	62 bis 201 135 bis 190	13,4 ± 0,6 15,5 ± 2	13,6 ± 1,2 20 ± 4	— 0,2 — 4,5	—	
glatt	9	3000	58 bis 158	11 ± 3	—	—	—	
porös	4	3000	135 bis 190	(6 ± 1)	(8 + 3)	—	—	Diffusions- hemmung
Band		0,08	45 bis 120	7,3 ± 0,4	17,3 ± 2	-10 ± 3	7, 19	
Raney	NiSi IV	250	0 bis 180	6,3 ± 1	13,7 ± 3	- 7,4	8	
Pulver	IV, VII	150	-78 bis 0	6,3 ± 0,3	—	—	13	
Draht	I, II	50	99 bis 165	13,5 ± 2	14,9 ± 1	- 1,4	20	
Film		ca. 300	-80 bis 150	10,7 ± 0,5	—	—	11, 21	
Draht auf SiO ₂		ca. 50 200	70 bis 100 -78 bis 0	13,8 ± 1,2 8,4 ± 0,5	—	—	22	
						—	6	

¹⁹ H. H. ZUR STRASSEN, Z. physik. Chem., Abt. A **169** (1934) 81.²⁰ O. TOYAMA, Rev. physio. Chem. Japan **12** (1938) 115.²¹ O. BEECK, Rev. mod. Physics **17** (1945) 61.²² G. H. TWIGG and E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. [London], Abt. Ser. A **171** (1939) 55.

Es ist daher anzunehmen, daß die beobachtete Abnahme der Anfangsgeschwindigkeit mit steigendem p_e , die wir übrigens trotz der Gültigkeit von Gl. (2) auch in unserem Druckbereich in geringem Maße beobachten konnten, eher auf andere Einflüsse, insbesondere Vergiftungen, zurückgeht, statt auf den LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus.

Demgegenüber sind die in dieser Arbeit gemessenen Adsorptionsenergien mit denen aus Niederdruckversuchen nach Tab. 2 durchaus vergleichbar und in der erwarteten Größenordnung. Mehr noch, auch die Werte von b_{e_0} , die man aus ihnen berechnen kann, liegen in der Größenordnung von $10^{-10} \text{ Torr}^{-1}$, während eine statistische Abschätzung²³ Maximalwerte um $10^{-7} \text{ Torr}^{-1}$ oder bei beschränkten Freiheitsgraden in der Adsorptionsschicht weniger erwarten ließe. Dies spricht dafür, daß hier tatsächlich Adsorptionskoeffizienten und Adsorptionswärmen gemessen wurden.

Auch die Aktivierungsenergien liegen nach Tab. 2 ganz in der Nähe der Werte, die auch bei Niederdruck gemessen worden sind. Es ergibt sich somit das Ergebnis, daß im ganzen Druckbereich von 0,1 bis 3000 Torr die Kinetik einheitlich durch den ELEY-RIDEAL-Mechanismus beschrieben werden kann. Wir haben schließlich noch unter Zugrundelegung der Reaktion zwischen adsorbiertem Äthylen und stoßendem gasförmigem Wasserstoff den sterischen Faktor berechnet, das heißt, den Faktor, um den sich k_0 (Gl. 13), entsprechend normiert, von der Stoßzahl unterscheidet. Es kommen Werte weit unter 1 heraus, bei unseren Versuchen 10^{-1} bis 10^{-2} , bei Literaturwerten bis herab zu 10^{-6} . Man könnte dies durch aktive Zentren erklären, was jedoch auf Grund neuerer Ergebnisse²⁴ nicht wahrscheinlich ist. Eher wird man im Sinne von SCHWAB und ZORN⁸ eine Reaktion des adsorbierten Äthylens mit physikalisch oder an getrennten Bezirken adsorbiertem Wasserstoff annehmen, den „sterischen Faktor“ also als einen Adsorptionskoeffizienten des Wasserstoffs auffassen. Wesentlich ist an den Ergebnissen, daß es sich nicht um eine bimolekulare Reaktion im zweidimensionalen Mischgas handeln kann.

Wir danken der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt für die Möglichkeit, die Untersuchungen in ihren Laboratorien und mit ihren Mitteln ausführen zu können.

²³ G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem., Abt.B 52 (1942) 234 (siehe auch ¹).

²⁴ G.-M. SCHWAB, Dechema Monogr. 38 (1960) 205.

Kontinuierliche Temperaturregelung mit Hilfe eines optisch gesteuerten Regelthermometers

Von

WALTER WALISCH und FRIEDRICH BECKER

Institute für Organische Chemie und für Physikalische Chemie der Universität
des Saarlandes, Saarbrücken

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. März 1961)

Es wird eine einfache optische Regelvorrichtung zur Konstanthaltung von Temperaturen beschrieben, die in Verbindung mit einem handelsüblichen $1/10^{\circ}$ -Thermometer eine Regelgenauigkeit von $0,001^{\circ}\text{C}$ ergibt. Das Gerät gestattet den intermittierenden und den kontinuierlichen Betrieb der Regelheizung und verneidet die bekannten Nachteile der gebräuchlichen Thermoregulatoren.

Die gebräuchlichen Thermoregulatoren (Kontaktthermometer, Toluol- und Quecksilberregler) haben eine Reihe von prinzipiellen Nachteilen, zu denen das Nachlassen der Ansprechempfindlichkeit durch Verschmutzung der Kontakte, die schlechte Langzeitkonstanz des Regelpunktes, die zu große Wärmekapazität und thermische Trägheit, die mangelnde Eichfähigkeit und die Unmöglichkeit einer kontinuierlichen Regelung gehören. Die genannten Nachteile lassen sich vermeiden, wenn man an Stelle des mechanischen einen optischen „Kontakt“ verwendet. Zu diesem Zweck werden Skala und Kapillare eines handelsüblichen Thermometers in der Nähe des Temperatursollwertes von hinten beleuchtet. Von der beleuchteten Zone wird mittels einer Sammellinse ein reelles, vergrößertes Bild auf einer Mattscheibe erzeugt. Im Zentrum der Mattscheibe befindet sich ein lichtempfindlicher Empfänger, der die durch Verschiebungen des Quecksilbermeniskus verursachten Helligkeitsänderungen in Änderungen einer elektrischen Größe umwandelt. Diese dienen nach Verstärkung zur

intermittierenden oder kontinuierlichen Steuerung der Regelheizung. Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, läßt sich dieses Prinzip bei Verwendung einer Cadmiumsulfidzelle als Empfänger mit sehr geringem Aufwand technisch realisieren.

Als Lichtquelle (Abb. 1) dient eine kleine Linsenglühbirne *B* (OSRAM 3,7 V, 0,3 A), die mit Hilfe ihrer als Kondensor dienenden Linse *C* örtlich eine sehr große Helligkeit erzeugt und damit ein sehr günstiges Verhältnis von Lichtintensität und elektrischer Leistung

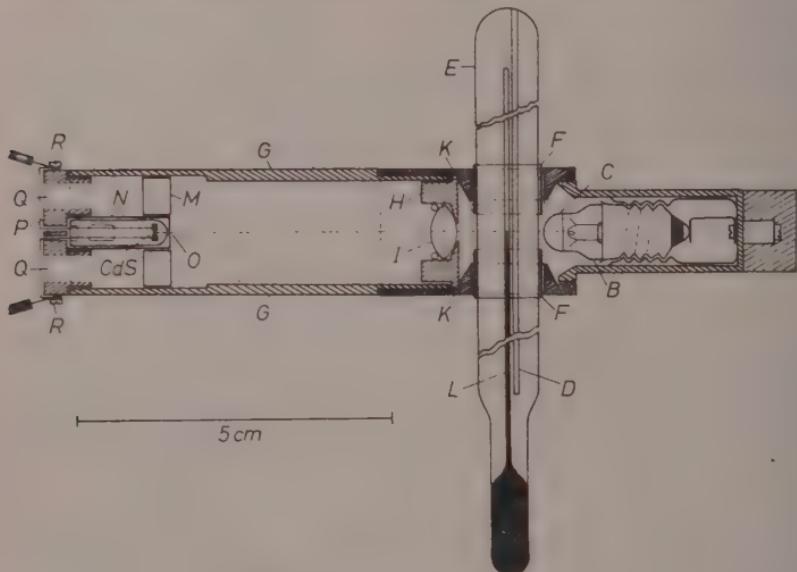


Abb. 1. Thermometeraufsatzz

ergibt. Zur Erhöhung der Lebensdauer wird die Lichtquelle *B* nur mit 3 V gespeist (vgl. Abb. 3). Unter diesen Bedingungen bleiben Störungen durch die Erwärmung des Quecksilberfadens vernachlässigbar, denn die aufgenommene Leistung beträgt nur ca. 0,8 W. Der Lichtstrahl trifft auf die Rückseite der transparenten Skala *D* des Thermometers *E*, an dem die Regelvorrichtung mittels einer federnden Klemmhülse *F*, die eine (in Abb. 1 nicht eingezeichnete) Stellschraube besitzt, vertikal verschiebbar befestigt ist.

An der Stirnseite des aus Hartgummi angefertigten Tubus *G* befindet sich in einer Steckhülse *H* eine Bikonvexlinse *J* von 8 mm Brennweite und 9 mm Durchmesser, die zur Verbesserung der Bildschärfe auf-

1 mm Durchmesser abgebendet ist. Durch Verschieben des Tubus G in der Messingfassung K kann der Abstand der Linse J von der Quecksilberkapillare L (d.h. die Gegenstandsweite) so eingestellt werden, daß auf der am hinteren Ende des Tubus G angebrachten Plexiglas-Mattscheibe M ein scharfes, reelles und vergrößertes Bild der Skala D in der Umgebung des Temperatur-Sollwertes, der Kapillare L und gegebenenfalls des Quecksilbermaniskus entsteht. Im Zentrum der Mattscheibe M befindet sich ein Cadmiumsulfid-Photowiderstand CdS (VALVO ORP 60) mit einer lichtempfindlichen Fläche von $0,25 \text{ mm}^2$. Zur Abschirmung von störendem Fremdlicht sitzt dieser Photowiderstand in

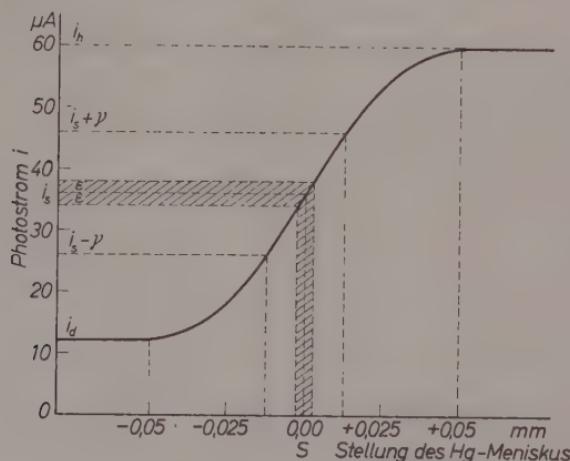


Abb. 2. Verlauf des Photostroms als Funktion der Stellung des Quecksilbermaniskus in der Nähe des Temperatursollwertes

einer lichtdichten Hartgummihülse N , die an der Stirnseite eine Eintrittsöffnung O von 0,4 mm Durchmesser besitzt. Das hintere Ende der Hülse N steckt in der Verschlußkappe P , die Öffnungen Q zur Beobachtung der Mattscheibe und Klemmschrauben R zur Befestigung der Zuleitungen besitzt.

Die Anordnung nach Abb. 1, deren Gesamtgewicht nur 45 g beträgt, liefert ein etwa vierfach vergrößertes Bild der Kapillare und des Quecksilberfadens. Mit den üblichen Quecksilberthermometern wird unter diesen Bedingungen die Eintrittsöffnung O des Photowiderstandes vom Bild des Quecksilberfadens vollständig bedeckt, so daß dessen Bewegungen um den Temperatursollwert große Änderungen des

Widerstandes der Cadmiumsulfidzelle *CdS* verursachen. Die Umwandlung dieser Widerstandsänderungen in entsprechende Änderungen der Heiz- oder Kühlleistung des zu regelnden Systems kann mit einem der gebräuchlichen elektronischen Relais erfolgen (transistorisiertes Relais, Relais mit Kaltkathodenthyratron oder mit Elektronenröhre).

Bei der von uns gewählten Relaisanordnung (Abb. 3), die für intermittierende und kontinuierliche Regelung geeignet ist, liegt der Photowiderstand CdS in Serie mit zwei Schutzwiderständen von je 200 k Ω

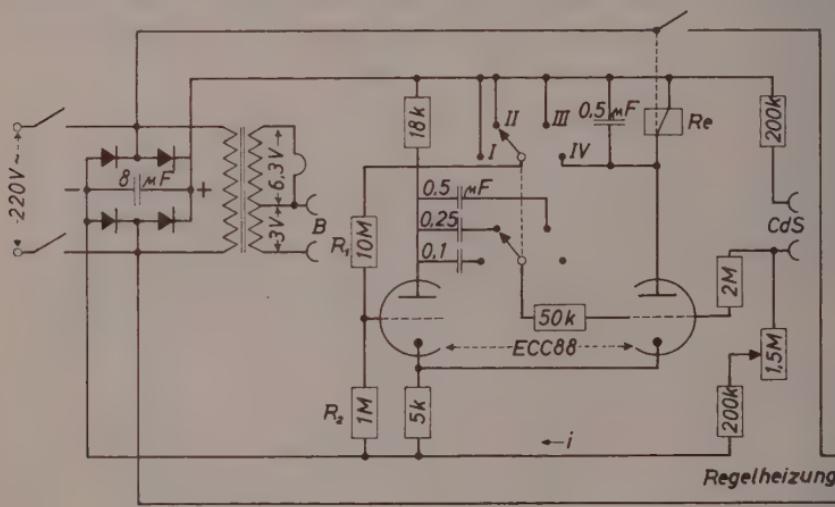


Abb. 3. Schaltbild der Regeleinrichtung

und einem zur Einstellung des Arbeitspunktes dienenden Potentiometer von $1,5 \text{ M}\Omega$ an einer Gleichspannung von ca. 240 V. Bedeckt das Bild des Quecksilberfadens die Eintrittsöffnung O von CdS ganz, so fließt ein „Dunkelstrom“ i_d von ca. $12 \mu\text{A}$. Beim Absinken des Quecksilbermaniskus steigt der Photostrom bis auf einen maximalen „Hellstrom“ i_h von ca. $60 \mu\text{A}$, und zwar entsprechend der in Abb. 2 dargestellten Kennlinie, die den Photostrom als Funktion der Stellung des Quecksilbermaniskus in unmittelbarer Nähe des Temperatursollwertes S wiedergibt. Am Wendepunkt beträgt die Steilheit der Kennlinie ca. $10^3 \mu\text{A}/\text{mm}$ (bezogen auf den Faden, nicht auf dessen Bild).

Im Falle der intermittierenden Regelung (Stellung IV des Stufenschalters in Abb. 3) ist das Arbeitsrelais Re (RAPA U-110 G) und damit auch die Regelheizung für $i > i_c + \varepsilon$ eingeschaltet, für $i - \varepsilon < i < i_c + \varepsilon$

ausgeschaltet. Die in Abb. 2 schraffiert gezeichnete Schaltzone 2ϵ hängt von der Rückkopplung ab, deren Größe im wesentlichen durch das Verhältnis der Widerstände R_1 und R_2 bestimmt ist. In der Schaltung nach Abb. 3 hat ϵ einen Wert von ca. $2 \mu\text{A}$.

Da der Photostrom innerhalb eines bestimmten Bereiches um den Temperatursollwert eine stetige Funktion der Stellung des Quecksilbermeniskus ist, erlaubt die beschriebene Vorrichtung — im Gegensatz zu den üblichen Kontaktthermometern — auch eine kontinuierliche Regelung. Besonders einfach läßt sich die im folgenden beschriebene quasi-kontinuierliche Regelung realisieren, die, wegen der stets vorhandenen Trägheit der Regelheizung, dasselbe leistet wie eine (erheblich aufwendigere) echte kontinuierliche Regelung.

Das Prinzip der quasi-kontinuierlichen Regelung besteht darin, die Regelheizung periodisch einzuschalten und das Verhältnis von Einschaltdauer t_e zur Gesamtdauer t_0 einer Periode durch den Photostrom i kontinuierlich zu verändern. Durch Einbau geeigneter Kondensatoren und Aufhebung der durch R_1 bedingten Rückkopplung wirkt die Schaltung der Abb. 3 im Intervall $i_s - \gamma < i < i_s + \gamma$ als kathodengekoppelter Multivibrator. Die Kapazitäten sind so bemessen, daß sich in den Schalterstellungen I, II und III Perioden von $t_0 = 2 \text{ s}$, 5 s und 10 s ergeben. Das Verhältnis t_e/t_0 beträgt für $i = i_s - \gamma$ ca. 0,1, für $i = i_s + \gamma$ ca. 0,8 und ändert sich in dem dazwischenliegenden Bereich etwa linear mit dem Photostrom. Für $i < i_s - \gamma$ ist das Relais dauernd ausgeschaltet, für $i > i_s + \gamma$ ist es dauernd eingeschaltet.

Die Periodendauer t_0 könnte durch den Einbau kleinerer Kondensatoren beliebig verkürzt werden, so daß für $t_0 = 0,02 \text{ s}$ der Zustand einer kontinuierlich geregelten Wechselstrombeheizung erreicht wäre. Da es jedoch keinen Sinn hat, t_0 erheblich kürzer als die Zeitkonstante der thermischen Trägheit der üblichen Heizelemente (Größenordnung 10 s) zu wählen, entsprechen die oben angegebenen Periodenlängen allen Anforderungen an eine kontinuierliche Regelung und gewährleisten außerdem eine hinreichende Lebensdauer des Relais.

Die mit der beschriebenen Anordnung erreichbare Temperaturkonstanz, etwa eines Flüssigkeitsthermostaten, ist außerordentlich gut. So wurde z. B. bei Verwendung eines $1/10^\circ$ -Thermometers und einer Glühbirne als trägeheitsarmes Heizelement im intermittierenden Betrieb eine Regelgenauigkeit von $0,001^\circ\text{C}$ erreicht. Dieser experimentelle Befund stimmt etwa mit der errechneten Ansprechempfindlichkeit der Regelvorrichtung überein (Schaltzone des Relais $4 \mu\text{A}$ [vgl. Abb. 2]

Steilheit der Kennlinie $10^3 \mu\text{A}/\text{mm} = 5 \cdot 10^3 \mu\text{A}/^\circ\text{C}$ bei $5 \text{ mm}/^\circ\text{C}$ auf der Thermometerskala). Bei Verwendung eines der üblichen Tauchsieder läßt sich diese Temperaturkonstanz nur mit Hilfe der kontinuierlichen Regelung erzielen, da sich wegen der großen Trägheit dieses Heizelementes im intermittierenden Betrieb zu große Schwankungen um den Temperatursollwert ergeben. Entsprechende Versuche mit einem geeichten $1/100^\circ$ -Thermometer haben gezeigt, daß sich die zu erwartende höhere Regelgenauigkeit (ca. $1/5000^\circ\text{C}$) wegen der Trägheit des Thermometers nur mit der kontinuierlichen Regelung erzielen läßt. Versuche zur Konstanthaltung tiefer Temperaturen mit Hilfe von Alkoholthermometern ergaben ebenfalls befriedigende Resultate.

Stability of Complexes of Several 8-Substituted Quinoline Derivatives Formed with Bivalent Metals

By

MOTOO YASUDA

Chemical Institute, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusaku,
Nagoya, Japan

(Received April 5, 1961)

Summary

The stability constants of the complexes of 8-aminoquinoline, 8-aminoquininaldine, 8-methoxyquinoline, 8-methoxyquininaldine, quinoline-8-carboxylic acid, and quinaldine-8-carboxylic acid with five bivalent metals, namely, *Cu*, *Ni*, *Zn*, *Cd*, and *Pb*, were determined in aqueous solutions at 25°C. The stability of complexes with ligands having 2-methyl substituents was found to be smaller than that of the ligands without the substituents. Compared with copper, nickel, zinc, and cadmium, lead forms complexes of a relatively high stability with ligands having carboxyl groups and those of a relatively low stability with the ligands having amino groups.

Introduction

Among the quinoline derivatives 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquininaldine (8-hydroxy-2-methylquinoline) are the well-known and analytically useful chelating agents. Consequently, several reports have been published on the stability of various metal complexes formed with these chelating agents, but there are few data available concerning the stability of the complexes for other quinoline derivatives. In this report the stability constants of various complexes formed between five bivalent metals, namely, *Cu*, *Ni*, *Zn*, *Cd*, and *Pb*, and 8-substituted quinoline derivatives were determined by the *pH* titration method. The quinoline derivatives studied were 8-aminoquinoline, 8-aminoquininaldine (8-amino-2-methylquinoline), 8-methoxyquinoline, 8-methoxyquininaldine (8-methoxy-2-methylquinoline), quinoline-8-carboxylic acid and quinaldine-8-carboxylic acid (2-methylquinoline-8-carboxylic acid). Thus three pairs of ligands with and without 2-methyl

substituents were used to elucidate the effects of the 2-methyl group on the stability of the complexes. The stability order of the aforementioned bivalent metals for these ligands also was discussed, with particular attention being paid to the lead complexes.

Experimental

Materials. The nitrates of lead, cadmium, zinc, and nickel were reagents of the analytical grade. Copper perchlorate was prepared by the reaction of perchloric acid on copper oxide. Quinoline-8-carboxylic acid and 8-methoxyquinaldine were synthesized by the method of CAMPBELL et al.¹ and IRVING et al.², respectively. Quinaldine-8-carboxylic acid was synthesized from anthranilic acid and crotonaldehyde by a similar method. 8-Nitroquinaldine which was prepared from o-nitroaniline and crotonaldehyde was reduced by hydrochloric acid and tin³ to 8-aminoquinaldine. 8-Methoxyquinoline and 8-aminoquinoline were prepared commercially by Katayama & Co., Osaka, and Isekyu & Co., Nagoya, respectively, and then, before being used, were recrystallized from petroleum ether. The melting points of these quinoline derivatives agreed with their values as reported in the literature.

Procedure. The temperature of the measurements was 25°C and the ionic strength of the solution was maintained at 0.1 by the addition of sodium perchlorate. The *pH* values were measured with a *pH* meter having a glass electrode made by Horiba & Co., Kyoto. The *pH* measurements of the quinoline-8-carboxylic acid and quinaldine-8-carboxylic acid complexes were performed in an atmosphere of argon to remove the effects of the carbon dioxide existing in air, since the titrations was carried out in the 6~8 *pH* range.

To convert the hydrogen ion activity into its concentration the value 0.83 suggested by KIELLAND⁴ was used.

Results

1. Acid Dissociation Constants. For 8-aminoquinoline, 8-aminoquinaldine, 8-methoxyquinoline and 8-methoxyquinaldine a 0.001 molar solution containing 0.0007 molar perchloric acid was titrated

¹ K. N. CAMPBELL, J. F. KERWIN, R. A. LA FORGE and B. K. CAMPBELL, *J. Amer. chem. Soc.* **68** (1946) 1844.

² H. IRVING and A. R. PINNINGTON, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 3782.

³ O. DOEBNER und W. V. MILLER, *Ber.* **17** (1884) 1698.

⁴ J. KIELLAND, *J. Amer. chem. Soc.* **59** (1937) 1675.

with standard sodium hydroxide. If the above mentioned ligand is represented by A , the acid dissociation constant to be determined is

$$K_1 = \frac{[H^+][A]}{[HA^+]}. \quad (1)$$

where $[]$ expresses the concentration of each chemical species in mol/l. For quinoline-8-carboxylic acid and quinaldine-8-carboxylic acid a 0.004~0.001 molar solution was titrated with sodium hydroxide or perchloric acid. If these ligands are represented by HB , the acid dissociation constants to be determined are

$$K_1 = \frac{[H^+][HB]}{[H_2B^+]}. \quad (2)$$

and

$$K_2 = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}. \quad (3)$$

A part of the experimental data for 8-methoxyquinoline and quinoline-8-carboxylic acid is given in Tables 1 and 2, where C_A and C_H denote the total concentrations of the ligand and the ionizable hydrogen atom, respectively. The values of the acid dissociation constants obtained are listed in Table 3, together with those reported by previous workers.

Table 1. Experimental data for the acid dissociation of 8-methoxyquinoline

pH	C_H	C_A	pK_1
4.86	0.000546	0.00100	4.83
4.99	0.000470	0.00100	4.84
5.18	0.000380	0.00100	4.87
5.26	0.000320	0.00100	4.84
			4.85 (mean)

Table 2. Experimental data for the acid dissociation of quinoline-8-carboxylic acid

pH	C_H	C_A	pK_2
6.64	0.00249	0.00400	6.78
6.76	0.00219	0.00400	6.76
6.87	0.00189	0.00400	6.74
6.94	0.00174	0.00400	6.75
			6.76 (mean)

Table 3. Acid dissociation constants
(25°C, ionic strength = 0.1)

Ligand	pK_1	pK_2	Reference
8-Aminoquinoline	4.04		Present study
	3.99*		5
8-Aminoquinaldine	4.86		Present study
8-Methoxyquinoline	4.85		Present study
8-Methoxyquinaldine	5.67		Present study
Quinoline-8-carboxylic acid	~2	6.76	Present study
	2.0	6.71	6
Quinaldine-8-carboxylic acid	<2	7.61	Present study

(* 20°C).

As shown in Table 3, quinaldine derivatives have higher pK values than corresponding quinoline derivatives by nearly the same amount, 0.82~0.85, and this means that the 2-methyl group enhances considerably the basicity of nitrogen. This effect is easily understandable because the donor properties of the nitrogen atom are increased due to the well-known electron-releasing tendency of the methyl group. This effect of the 2-methyl group on the adjacent nitrogen atom has been

Table 4. Acid Dissociation constants
(25°C)

Base	pK	Reference
Pyridine	5.5	7
2-Methylpyridine	6.1	7
Quinoline	4.80	8
2-Methylquinoline	5.42	8
1,10-Phenanthroline	4.92	9
2-Methyl-1,10-phenanthroline	5.42	10
2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline	6.15	11

⁵ A. ALBERT, R. J. GOLDACRE and J. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] 1948, 2240.

⁶ F. HOLMES and W. R. C. CRIMMIN, J. chem. Soc. [London] 1955, 1175, 3467.

⁷ C. GOLUMBIC and M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 4145.

⁸ W. A. FELSING and B. S. BIGGS, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 3624.

⁹ K. YAMASAKI and M. YASUDA, J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) 1324.

¹⁰ H. IRVING, M. J. CABELL and D. H. MELLOR, J. chem. Soc. [London] 1953, 3417.

¹¹ M. YASUDA, K. SONE and K. YAMASAKI, J. physic. Chem. 60 (1956) 1667.

observed not only for quinoline, but also for pyridine and 1,10-phenanthroline (Table 4). For quinoline-8-carboxylic acid and quinaldine-8-carboxylic acid the pK_1 values were approximately 2 and less than 2, respectively; therefore, the first dissociation step of these ligands was assumed to be complete in a pH range larger than 5. Further the stability constants of the chelates formed by these ligands were determined in the same pH range.

2. Stability Constants. All the quinoline derivatives which were studied either formed complexes, having a relatively low stability with metal ions, or in some cases gave precipitates after being mixed with these metal ions. Accordingly only the first stability constant k_1 could be determined by the pH titration method, except for the nickel and copper complexes of 8-aminoquinoline and the copper complex of 8-methoxyquinoline. The concentration of the metal ion was kept higher than that of the ligand and the measurements were performed in solutions with comparatively low pH values in order to prevent the formation of complexes having the metal to ligand ratio of 1:2. If C_M denotes the total concentration of the metal ion, the following equations hold (the charge is omitted):

$$C_H = [H] + [AH] + [MOH] \quad (4)$$

$$C_A = [A] + [AH] + [MA] \quad (5)$$

$$C_M = [M] + [MA]. \quad (6)$$

Using the acid dissociation constant and equations (4), (5) and (6), the value of k_1 was calculated.

The term $[MOH]$ in the above equation (4) is equal to the concentration of the hydrogen ion which originated from hydrolysis of the metal ion, as may be seen from the following equation



The term $[MOH]$ was neglected except in the case of the copper complex of quinaldine-8-carboxylic acid because of its low rate of hydrolysis in the pH range that was studied. The upper limits of the pH range were 6.0 for Cu , 7.5 for Ni , 7.0 for Zn , 7.6 for Cd , and 5.7 for Pb . For the copper complex of quinaldine-8-carboxylic acid the calculated values of the stability constant depended remarkably on the hydrolysis constant of the copper ion; therefore, only the order for the

Table 5. Experimental data for 8-aminoquinoline complexes

<i>pH</i>	<i>C_H</i>	<i>C_A</i>	<i>C_M</i>	<i>pA</i>	\bar{n}
a) Copper					
3.00	0.00145	0.00100	0.000666	4.72	1.09
3.08	0.00123	0.00100	0.000666	4.69	1.13
3.17	0.000999	0.00100	0.000666	4.67	1.19
3.30	0.000772	0.00100	0.000666	4.59	1.21
b) Nickel					
3.05	0.00136	0.00100	0.00157	4.61	0.44
3.10	0.00131	0.000962	0.00101	4.47	0.57
3.15	0.00136	0.00100	0.000524	4.26	0.83
3.12	0.00295	0.00300	0.000524	3.69	1.45
3.27	0.00257	0.00300	0.000524	3.57	1.54
3.69	0.00303	0.00500	0.000524	2.98	2.27
3.99	0.00227	0.00500	0.000524	2.80	2.41
4.14	0.00190	0.00500	0.000524	2.72	2.46
<i>pH</i>	<i>C_H</i>	<i>C_A</i>	<i>C_M</i>	$\log k_1$	
c) Zinc					
3.58	0.00276	0.00397	0.00706	2.28	
3.86	0.00201	0.00396	0.00705	2.27	
4.17	0.00126	0.00395	0.00704	2.29	
					2.3 (mean)
d) Cadmium					
3.47	0.00351	0.00398	0.00611	1.66	
3.77	0.00276	0.00397	0.00610	1.61	
4.06	0.00201	0.00396	0.00609	1.64	
					1.6 (mean)
e) Lead					
3.31	0.00905	0.00998	0.00749	1.34	
3.47	0.00828	0.00996	0.00747	1.42	
3.62	0.00752	0.00994	0.00746	1.41	
3.77	0.00674	0.00992	0.00744	1.36	
					1.4 (mean)

stability constant of this complex was estimated by using the value reported by CHABEREK et al.¹².

¹² S. CHABEREK jr., R. C. COURTNEY and A. E. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 5057.

Table 6. Experimental data for 8-aminoquininaldine complexes

pH	C_H	C_A	C_M	$\log k_1$
a) Copper				
3.68	0.000696	0.00100	0.00167	4.28
3.82	0.000546	0.00100	0.00167	4.32
4.03	0.000395	0.00100	0.00167	4.30
				4.3 (mean)
b) Nickel				
4.35	0.000696	0.00100	0.00262	2.68
4.61	0.000546	0.00100	0.00262	2.63
4.75	0.000470	0.00100	0.00262	2.58
				2.6 (mean)
c) Zinc				
4.10	0.0127	0.0160	0.0214	1.64
4.23	0.0120	0.0160	0.0214	1.57
4.33	0.0112	0.0160	0.0214	1.59
				1.6 (mean)
d) Cadmium				
4.10	0.0127	0.0160	0.0184	1.71
4.23	0.0120	0.0160	0.0184	1.66
4.33	0.0112	0.0160	0.0184	1.66
				1.7 (mean)
e) Lead				
4.30	0.0127	0.0160	0.0150	0.96
4.42	0.0120	0.0160	0.0150	0.99
4.50	0.0112	0.0160	0.0150	1.1
				1 (mean)

Some of the experimental data for the 8-aminoquinoline and 8-aminoquininaldine complexes may be seen in Tables 5 and 6. The stability constants obtained are listed in Table 7.

a) *8-Aminoquinoline*. Its copper complex had a rather high stability constant k_1 as compared with the acid dissociation constant K_1 of the ligand. Consequently, the mixture of copper perchlorate, 8-aminoquinoline and perchloric acid behaved as a strong acid, so it was very difficult to determine accurately the first stability constant. When the metal ion combines with two molecules of ligand, at the maximum, the

value of $\log \beta_2 (\beta_2 = k_1 k_2)$ equals $2 \log [A]_{\bar{n}=1}$, as shown by BJERRUM¹³. The value of k_1 then can be derived, if the second constant k_2 is obtained by measurements in the higher concentrations of the ligand and in a *pH* range higher than that of k_1 . Under these conditions, however, precipitation occurred; therefore, the values of k_1 and k_2 could not be obtained separately and only the approximate value of the $\log \beta_2$ could be ascertained. It may be assumed with certainty, nevertheless, that the value for the $\log k_1$ of the copper complex is larger than that of the nickel complex. For the nickel complex the method of successive approximation was used to evaluate the stability constants.

b) 8-Aminoquinaldine. The second stability constant for the copper complex could not be determined due to precipitation.

c) 8-Methoxyquinoline. The method of successive approximation was used in determining the stability constants of the copper complex.

d) 8-Methoxyquinaldine. For the nickel, zinc, cadmium and lead complexes the stability constants were too low to be determined accurately.

e) Quinoline-8-carboxylic acid. Copper immediately formed precipitates when mixed with the ligand, thus the stability constant could not be obtained. The second stability constant for the nickel complex, also, could not be determined due to precipitation. For the lead complex precipitation occurred when sodium perchlorate was added; therefore the measurements were performed without adding the neutral salt.

f) Quinaldine-8-carboxylic acid. For the copper complex precipitation occurred when sodium perchlorate was added; therefore, the measurements were performed without adding the neutral salt. Only the order of the stability constant was estimated for the lead complex, as precipitation occurred when only a small quantity of sodium hydroxide was added to the solution even without adding the neutral salt.

Discussion

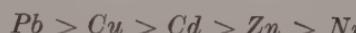
An approximately linear relationship between the *pK* and $\log k$ values often may be found when the complexes with analogous ligands are compared. For example, this relationship was found in the

¹³ J. BJERRUM, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Haase & Son, Copenhagen 1941.

Derivatives of 1,10-phenanthroline¹¹ and phthalic acid¹⁴ which had been reported previously. This means that the more basic are the ligands, the more stable are their complexes. However, this rule is not applicable for the ligands which just have been studied. A comparison of the acid dissociation constants of the three pairs of ligands, 8-aminoquinoline and 8-aminoquinaldine, 8-methoxyquinoline and 8-methoxyquinaldine, and quinoline-8-carboxylic acid and quinaldine-8-carboxylic acid, respectively, shows the quinaldine to be more basic. However, as seen in Table 7, the values for the stability constants of the quinaldine complexes are always smaller than those of the corresponding quinoline complexes. The lower stability of the former complexes is explained by the steric effect of the 2-methyl groups. This suppression of a complex formation was also found in the 8-hydroxyquinaldine complexes^{15,16}.

HOLMES and CRIMMIN⁶ reported the stability constants for the copper, nickel, zinc, and lead complexes of quinoline-8-carboxylic acid measured in an aqueous solution as well as in a 50% dioxane-water solution (Table 8). For the convenience of discussion, the stability constants of the quinoline-8-carboxylic acid complexes as measured in an aqueous solution were converted to the thermodynamic constants using the DAVIES' equation¹⁷, because the ionic strengths of the solutions in which stability constants were measured were different. The recalculated values are listed in Table 8. The stability constants of the nickel complexes as determined by the present author and HOLMES et al. are in rather close agreement. The stability of the complexes of quinoline-8-carboxylic acid decreases in the order: $Cu > Ni > Zn > Pb > Cd$.

The stability order



was reported by the present author for the monobasic and some dibasic carboxylic acids, such as succinic, itaconic, and glutaric acids¹⁸. It was found that the lead complexes showed the highest stability among the five bivalent metals (Table 9).

¹⁴ M. YASUDA, K. SUZUKI and K. YAMASAKI, J. physic. Chem. **60** (1956) 1649.

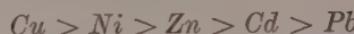
¹⁵ W. D. JOHNSTON and H. FREISER, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 5239.

¹⁶ H. IRVING and H. S. ROSSOTTI, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2910.

¹⁷ C. W. DAVIES, J. chem. Soc. [London] **1938**, 2093.

¹⁸ M. YASUDA, K. YAMASAKI and H. OHTAKI, Bull. chem. Soc. Japan **33** (1960) 1607.

On the other hand, the stability order



was obtained for the 8-aminoquinoline, 8-aminoquininaldine and 8-methoxyquinoline complexes, although an inversion of zinc and cadmium occurred for the 8-aminoquininaldine complexes. Here, the

Table 7. *Stability constants*
(25°C, ionic strength = 0.1)

Ligand	<i>Cu</i>		<i>Ni</i>			<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>
	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_1$	$\log k_1$	$\log k_1$
8-Aminoquinoline	~10	($\log \beta_2$)	4.1 ₁	3.6 ₂	2.8 ₄	2.3	1.6	1.4
8-Aminoquininaldine	4.3	-	2.6			1.6	1.7	~1
8-Methoxyquinoline	3.4	2.2	2.0			1.6	1.3	1.1
8-Methoxyquininaldine	2.2		~1			<1	<1	<1
Quinoline-8-carboxylic acid	ppt		4.0			2.7	2.1	2.8
Quinaldine-8-carboxylic acid	~4*		2.9			1.7	1.8	~3*

* Ionic strength of about 0.01.

Table 8. *Stability constants of quinoline-8-carboxylic acid*
(25°C)

Metal	$\log k_1$	$\log k_2$	Ionic strength and Solvent	Reference
<i>Cu</i>	7.8	6.9	50% dioxane-water	6
<i>Ni</i>	4.0		0.1	Present study
	4.4		0.02	6
	4.4		0 (corrected)	Present study
	4.6		0 (corrected)	■
	6.2	5.2	50% dioxane-water	6
<i>Zn</i>	2.7		0.1	Present study
	3.1		0 (corrected)	Present study
	4.9	4.1	50% dioxane-water	■
<i>Cd</i>	2.1		0.1	Present study
	2.5		0 (corrected)	Present study
<i>Pb</i>	2.8		0.01	Present study
	3.0		0 (corrected)	Present study
	4.5		50% dioxane-water	6

Table 9. *Stability constants of carboxylic acid complexes*
(25°C, ionic strength = 0.1)

Carboxylic acid ¹⁸	log k_1				
	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
Acetic acid	2.1	1.8	1.5	1.0	1.0
Benzoic acid	2.0	1.6	1.4	0.9	0.9
Succinic acid	2.8	2.6	2.1	1.6	1.6
Itaconic acid	3.1	2.8	2.3	1.9	1.8
Glutaric acid	2.8	2.4	2.0	1.6	1.6

lead complexes showed the lowest stability among the five bivalent metals involved. In addition to the above mentioned ligands, this order also holds for the triethylenetetramine and tetraethylenepentamine complexes^{19,20}, these ligands forming complexes with nitrogen as the sole coordinating atom (Table 10).

Table 10. *Stability constants of amine complexes*
(25°C, ionic strength = 0.1)

Amine	log k_1				
	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb
-Aminoquinoline	>5	4.1	2.3	1.6	1.4
-Aminoquinaldine	4.3	2.6	1.6	1.7	~ 1
Methoxyquinoline	3.4	2.0	1.6	1.3	1.1
Triethylenetetramine ¹⁹	20.1	14.1	11.9	10.8	10.4
Tetraethylenepentamine ²⁰	22.9	17.8	15.4	14.0	10~11

From the aforementioned facts, lead seems to have the highest stability for the carboxylic acid complexes among the five metals studied, but the lowest stability for the amine complexes, although all the available data are still scarce. Accordingly, it may be very interesting to consider the complexes of amino acids which have both the carboxyl and amino groups.

The stability order



¹⁹ C. REILLEY and R. W. SCHMID, J. Elisha Mitchell sci. Soc. **73** (1957) 279.

²⁰ C. N. REILLEY and J. H. HOLLOWAY, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 2917.

Table 11. Stability constants of bidentate amino acid complexes
(25°C)

Amino acid	log k_1					Ionic strength	Reference
	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd		
Glycine	8.62	6.18	5.52	5.27	4.80 ²²	0	²¹
Alanine	8.51	5.96	5.21	5.00	4.2 ²³	0	²¹
Histidine	10.60	8.79	6.67 ²⁵	6.84 ²⁵	5.8 ²⁷	0.15	²⁴
			7.14 ²⁶				
Picolinic acid	8.6	6.4	5.12	4.82	4.36	0.1	²⁸
Quinolinic acid	—	—	4.8	4.7	4.1	0.1	²⁹
Quinoline-8-carboxylic acid	—	4.4	3.1	3.0	2.5	0	Present study

was obtained for the complexes of bidentate amino acids, such as glycine, alanine, histidine, picolinic acid, quinolinic acid, and quinoline-8-carboxylic acid (Table 11).

A similar stability order



was obtained for the complexes of amino acids, such as methylimino diacetic acid and ethylenediaminetetraacetic acid, which have more than one carboxyl groups (Table 12).

In summary, for the ligand containing amino nitrogen copper forms the most stable complexes followed by those of nickel, zinc and cadmium in that order. Zinc forms the more stable complexes with quinoline-8-carboxylic acid and 8-aminoquinoline than cadmium, but the less stable complexes with quinaldine-8-carboxylic acid and 8-aminoquinaldine containing the 2-methyl group.

²¹ C. B. MONK, Trans. Faraday Soc. **47** (1951) 292, 297.

²² W. P. EVANS and C. B. MONK, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 1244.

²³ D. J. PERKINS, Biochem. J. **57** (1954) 702.

²⁴ N. C. LI, B. E. DOODY and J. M. WHITE, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 5859.

²⁵ N. C. LI and R. A. MANNING, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 5225.

²⁶ L. E. MALEY and D. P. MELLOR, Austral. J. sci. Res., Ser. A **2** (1949) 579.

²⁷ K. W. BERNAUER, D. WALZ and S. FALLAB, Helv. chim. Acta **41** (1958) 2094.

²⁸ K. SUZUKI, M. YASUDA and K. YAMASAKI, J. physic. Chem. **61** (1957) 229.

²⁹ M. YASUDA and K. YAMASAKI, Naturwissenschaften **45** (1958) 84.

Table 12. *Stability constants of multidentate amino acid*
(ionic strength = 0.1)

Amino acid	log k_1					Temp.	Ref.
	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd		
Methyliminodiacetic acid	11.09	8.73	8.02	7.66	6.77	20	30
N-(γ , γ -Dimethylbutyl)- iminodiacetic acid	11.49	8.70	8.16	7.92	7.12	20	30
Nitrilotriacetic acid	12.96	11.54	11.39	10.66	9.8	20	31
β -Hydroxyethyliminodiacetic acid	>10	9.54	9.50	8.57	7.12	30	12
β -Methoxyethyliminodiacetic acid	12.34	9.39	9.49	8.43	7.53	20	30
β -(N-Trimethylammonium)-ethyliminodiacetic acid cation	7.73	~6	5.40	5.34	4.62	20	30
β -Methylmercaptoethyliminodiacetic acid	12.63	10.00	9.12	8.26	7.89	20	30
Ethylenediaminetetraacetic acid	18.80	18.82	18.04	16.50	16.46	20	32
Anilinediacetic acid	6.57	3.53	3.49	3.22	2.16	20	30
1,2-Diaminocyclohexane-N,N'-tetraacetic acid	21.30	—	19.68	18.67	19.23	20	32

Although relatively few stability constants are available for the lead complexes, the following conclusion may be drawn for the stability order of the lead complexes from Tables 9, 10, 11 and 12. Compared with the other bivalent metals, lead forms complexes of a relatively high stability with the carboxyl groups and of a relatively low stability with the amino groups. Accordingly, as may be seen from above, the more carboxyl groups as compared with amino groups a ligand contains, the greater is the stability order of its lead complexes.

The author wishes to express his gratitude to Professor K. YAMASAKI for the guidance and encouragement given during these experiments.

³⁰ G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER und H. SENN, Helv. chim. Acta **38** (1955) 1147.

³¹ G. SCHWARZENBACH und R. GUT, Helv. chim. Acta **39** (1956) 1589.

³² G. SCHWARZENBACH, R. GUT und G. ANDEREGG, Helv. chim. Acta **37** (1954) 937.

Reaktionsschritte der elektrochemischen Phasengrenzreaktion

Von

W. LORENZ und G. SALIÉ

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Leipzig

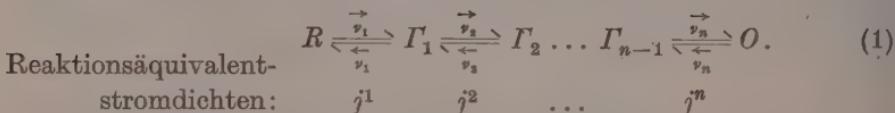
Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 24. April 1961)

Als elektrochemische Phasengrenzreaktion bezeichnen wir die an der Elektrodengrenzfläche stattfindenden Reaktionsschritte einer elektrochemischen Reaktion. Anfangs- und Endzustand des reagierenden Teilchens einer elektrochemischen Reaktion unterscheiden sich in ihrer räumlichen Konfiguration (Solvatation usw.). Sind die Konfigurationsunterschiede genügend groß, so sollte die Reaktion in mehreren Schritten über (relativ) stabile Zwischenkonfigurationen verlaufen; derartige Zwischenkonfigurationen sind gleichbedeutend mit Adsorptionszuständen. Im Verlauf der Phasengrenzreaktion wechselt das reagierende Teilchen seine Ladung.

Im folgenden werden einige kinetische und thermodynamische Aspekte der elektrochemischen Phasengrenzreaktion behandelt.

Wir betrachten allgemein eine Phasengrenzreaktion mit n Adsorptionsschritten und $(n - 1)$ Adsorptionszuständen:



In Gl. (1) bedeuten R und O die reduzierte und oxydierte Form des reagierenden Teilchens, von dem wir voraussetzen, daß es ohne Änderung des Konfigurationszustandes (durch reine Diffusion) zur Phasen-

¹ Die Zahl n der Adsorptionsschritte der Phasengrenzreaktion hängt von der Genauigkeit ab, mit der Konfigurationszustände definiert sind; dies gilt insbesondere auch für den Übergang zu reinen Diffusionsschritten an beiden Enden der Reaktionsfolge (1). Experimentell auswertbare Folgerungen ergeben sich im allgemeinen nur bei Ansatz von 2 bis 4 „effektiven“ Adsorptionsschritten.

² W. LORENZ und G. SALIÉ, Z. physik. Chem. Im Druck (1961).

grenze gelangt¹. Für die Reaktionsäquivalentstromdichten j^i [= Reaktionsgeschwindigkeiten $\cdot zF$] setzen wir

$$\left. \begin{aligned} j^1 &= \vec{\nu}_1 c_R - \overset{\leftarrow}{\vec{\nu}}_1 \Gamma_1 \\ j^i &= \vec{\nu}_i \Gamma_{i-1} - \overset{\leftarrow}{\vec{\nu}}_i \Gamma_i, \quad i = 2 \dots (n-1) \\ j^n &= \vec{\nu}_n \Gamma_{n-1} - \overset{\leftarrow}{\vec{\nu}}_n c_O. \end{aligned} \right\} \quad (1a)$$

Für die Reaktionsfolge (1a) sind zwei Sätze von Koeffizienten von grundlegender Bedeutung². Der eine Koeffizientensatz (λ_i) ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen den Reaktionsäquivalentstromdichten j^i und dem elektrischen Strom durch die Phasengrenze:

$$j = \sum_{i=1}^n \lambda_i j^i. \quad (2)$$

Gl. (2) bedeutet, daß zur elektrischen Stromdichte j sämtliche Phasengrenzreaktionsschritte mit $\lambda_i \neq 0$ beitragen. Die Koeffizienten λ_i sind partielle Ladungsübergangskoeffizienten der elementaren Reaktionsschritte der Phasengrenzreaktion³; sie unterliegen der Bedingung

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = 1. \quad (2a)$$

Ein zweiter Satz von Koeffizienten f_i ist maßgebend für die Potentialabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten j^i :

$$\frac{zF}{RT} \cdot f_i = \frac{\partial \ln \vec{\nu}_i}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \ln \overset{\leftarrow}{\vec{\nu}}_i}{\partial \varepsilon}. \quad (3)$$

Durch Anwendung der NERNSTSchen Gleichung auf das Gleichgewicht der Reaktionsfolge (1a) ergibt sich

$$\sum_{i=1}^n f_i = 1. \quad (3a)$$

Aus (1a) und (3) folgt für die Potentialabhängigkeit der Gleichgewichtsflächendichten Γ_i°

$$\frac{RT}{zF} \left(\frac{\partial \ln \Gamma_i^\circ}{\partial \varepsilon} \right)_{c_R^\circ} = f_1 + \dots + f_i. \quad (3b)$$

³ Ladungsänderungen des reagierenden Teilchens um Bruchteile einer Elementarladung bedeuten Änderungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen; in diesem Sinne sind Ladungsänderungen von Bruchteilen einer Elektronenladung im adsorbierten Zustand möglich.

I. Der Zusammenhang zwischen λ_i und f_i

Effektive λ_i - und f_i -Werte sind im Prinzip aus dem Impedanzspektrum der elektrochemischen Reaktion zugänglich⁴. Abgesehen von der summarischen Analogie zwischen Gl. (2a) und (3a) besteht zwischen den λ_i und f_i ein theoretischer Zusammenhang, den wir im folgenden näher untersuchen. Zur Vereinfachung der folgenden Be trachtungen definieren wir

$$\left. \begin{aligned} A_i &= \sum_{k=1}^i \lambda_k, & \lambda_i &= A_i - A_{i-1}, \\ \Phi_i &= \sum_{k=1}^i f_k, & f_i &= \Phi_i - \Phi_{i-1}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die genaue Relation zwischen λ_i und f_i hängt von der Struktur der inneren Region der elektrischen Doppelschicht ab, die das reagierende Teilchen im Reaktionsablauf durchqueren muß. Wir machen zunächst die einzige Voraussetzung, daß das mittlere elektrische Potential φ_i des reagierenden Teilchens im i . Adsorptionszustand eine eindeutige Funktion der Reaktionskoordinate A_i ist.

Die Reaktionsfolge (1) läßt sich als Reaktionsgleichung schreiben:

$$R = \Gamma_1 + A_1 z e = \Gamma_2 + A_2 z e = \dots = \Gamma_{n-1} + A_{n-1} z e = O + z e. \quad (6)$$

(e = Elektron im Metall). Die mit elektrochemischen Potentialen η formulierte Gleichgewichtsbedingung lautet

$$\eta_R = \eta_1 + A_1 z \eta_e = \eta_2 + A_2 z \eta_e = \dots = \eta_{n-1} + A_{n-1} z \eta_e = \eta_o + z \eta_e. \quad (6)$$

Das elektrochemische Potential η ist hierbei definiert als chemisches Potential + (Ladung · mittleres elektrisches Potential am Ort des

⁴ Das Impedanzspektrum $\Re^*(\omega)$ einer elektrochemischen Reaktion mit drei effektiven Adsorptionsschritten ist in ² behandelt; das Spektrum für zwei Adsorptionsschritte ist im Anhang zur vorliegenden Mitteilung angegeben. Bei der Frequenz ∞ gilt allgemein:

$$\frac{1}{\Re^*(\omega \rightarrow \infty)} = \frac{zF}{RT} \sum_{i=1}^n \lambda_i f_i j_A^i. \quad (4)$$

$\Re^*(\infty)$ hängt von sämtlichen Gleichgewichtsaustauschstromdichten j_A^i der Phasengrenzreaktion ab, für die sowohl λ_i als auch f_i von Null verschieden ist.

Teilchens). Den linearen kinetischen Ansätzen (1a) entsprechen folgende Ansätze für das elektrochemische Potential⁵:

$$\left. \begin{aligned} \eta_R &= \bar{\mu}_R + RT \ln c_R^\circ, \\ \eta_i &= \bar{\mu}_i + RT \ln \Gamma_i^\circ + A_i zF \varphi_i, \quad i = 1 \dots (n-1) \\ \eta_o &= \bar{\mu}_o + RT \ln c_O^\circ + zF \varphi_L, \\ \eta_e &= \mu_e - F \varphi_M. \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

Die elektrische Potentialdifferenz $\varphi_M - \varphi_L$ ist bis auf eine additive Konstante gleich dem Elektrodenpotential ε . Aus (6), (6a) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\mu}_i + A_i z\mu_s - \bar{\mu}_R}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Gamma_i^\circ}{c_R^\circ} &= A_i (\varphi_M - \varphi_i) \\ &= A_i \frac{\varphi_M - \varphi_i}{\varphi_M - \varphi_L} (\varepsilon + \text{const}). \end{aligned} \quad (6b)$$

Hieraus ergibt sich

$$\frac{RT}{zF} \left(\frac{\partial \ln \Gamma_i^\circ / c_R^\circ}{\partial \varepsilon} \right) \approx A_i \frac{\varphi_i - \varphi_M}{\varphi_L - \varphi_M} \quad (6c)$$

und nach Vergleich mit Gl. (3b)

$$\Phi_i \approx A_i \frac{\varphi_i - \varphi_M}{\varphi_L - \varphi_M}. \quad (7)$$

Gl. (7) stellt den allgemeinen Zusammenhang zwischen Φ_i und A_i bzw. f_i und λ_i her.

Die theoretische Berechnung des Faktors $(\varphi_i - \varphi_M)$ in Gl. (7) würde spezielle Modellvorstellungen erfordern. Wir diskutieren hier nur einige allgemeine Gesichtspunkte. So ist mit Gl. (7) vereinbar ein potentialabhängiger Adsorptionsschritt ohne partiellen Ladungsübergang am O-Ende der Reaktionsfolge: $f_n > 0$ bei $\lambda_n = 0$ oder $A_{n-1} = 1$. Nach (7) ist hierzu nur

$$|\varphi_{n-1} - \varphi_M| < |\varphi_L - \varphi_M| \quad (7a)$$

erforderlich [Punkt A in Abb. 1]. (7a) ist denkbar bei gewissen Anordnungen der reagierenden Ionen mit Kompensationsladungen entgegengesetzten Vorzeichens oder bei Induktion eines Dipolmoments am adsorbierten Teilchen. Dagegen ist bei Amalgam/Metallion-Elektroden

⁵ Wir beschränken uns zur Vereinfachung der Formeln auf Metall/Metallion-Elektroden, für die die Ladung der reduzierten Komponente null ist. φ_M bedeutet das mittlere elektrische Potential der Metallphase, φ_L das der Lösung.

(Ladung der R -Komponente = 0) ein potentialabhängiger Adsorptionsschritt ohne Ladungsübergang am R -Ende der Reaktionsfolge nicht möglich, da $\Phi_i > 0$ bei $\Lambda_i = 0$ $\varphi_i \rightarrow \infty$ erfordern würde. Die Punkte A , B , C in Abb. 1 stellen verschiedene Möglichkeiten für Λ_i bei vorgegebenem $\Phi_i = 0,5$ dar.

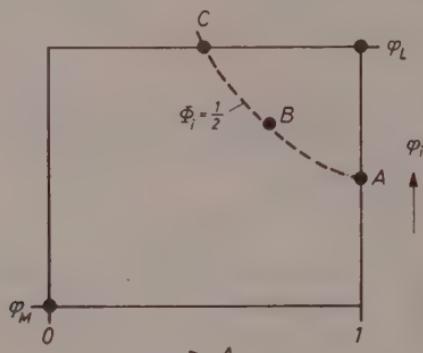


Abb. 1.

Das erste System, bei dem effektive j_i - und λ_i -Werte experimentell erfaßt werden konnten, ist die Tl/Tl^+ -Reaktion. Die Auswertung gemessener Impedanzspektren bei variablem c_R und c_o° erlaubt eine Lokalisierung von Reaktionszwischenzuständen im φ_i/Λ_i -Diagramm⁶; vorläufige Ergebnisse über die Tl/Tl^+ -Reaktion sind bereits mitgeteilt worden⁷.

II. Konventionelle TAFEL-Faktoren

Die Potentialabhängigkeit der elementaren Gleichgewichtsaustauschstromdichten j_A^i ist gegeben durch

$$\frac{RT}{zF} \left(\frac{\partial \ln j_A^i}{\partial \varepsilon} \right)_{c_R^\circ} = \Phi_{i-1} + \frac{RT}{zF} \frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \varepsilon}. \quad (8)$$

Unter Voraussetzung symmetrischer Potentialschwellen wird daraus

$$\frac{RT}{zF} \left(\frac{\partial \ln j_A^i}{\partial \varepsilon} \right)_{c_R^\circ} = \Phi_{i-1} + \frac{f_i}{2}. \quad (8a)$$

Bei vielen Reaktionen ist die Adsorptionsdichte von Reaktionskomponenten so klein, daß sich Adsorptionseffekte im zugänglichen Frequenzbereich nicht bemerkbar machen. Da zwischen Systemen mit merklicher Adsorption und „nicht adsorbierten“ Systemen nur ein gradueller Unterschied bestehen kann,

⁶ G. SALIÉ und W. LORENZ, Z. physik. Chem. Neue Folge 29 (1961) 408.

⁷ L. c.².

liegt eine heuristische Übertragung der obigen Betrachtungsweise auch auf solche Fälle nahe. Bei kleinen Adsorptionsdichten und genügend großen Adsorptions-Übergangsfrequenzen ist durch die (schon früher bekannte) Beziehung (9) eine „konventionelle“ Austauschstromdichte \bar{j}_A definiert²:

$$R_s^* - \frac{1}{\omega C_i^*} = \text{const} = \frac{RT}{zF \bar{j}_A}. \quad (9)$$

Zu \bar{j}_A nach (9) tragen sämtliche Phasengrenzreaktionshemmungen³ bei:

$$\frac{1}{\bar{j}_A} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{j_A^i}. \quad (9a)$$

Der konventionelle TAFEL-Faktor α ist definiert durch

$$\alpha = \frac{RT}{zF} \left(\frac{\partial \ln \bar{j}_A}{\partial \epsilon} \right)_{C_R^0}. \quad (10)$$

Nimmt man den k . Phasengrenzreaktionsschritt als geschwindigkeitsbestimmend an, d.h. $\bar{j}_A \approx j_A^k$, so folgt aus (8) bzw. (8a):

$$\alpha \approx \Phi_{k-1} + \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\partial \ln j_A^k}{\partial \epsilon} \text{ bzw. } \approx \Phi_{k-1} + \frac{f_k}{2}. \quad (10a)$$

Unter den gemachten Voraussetzungen besteht demnach ein Zusammenhang zwischen dem TAFEL-Faktor α und den f -Koeffizienten. α -Werte nahe bei 0 (bei 1) lassen sich nach (10a) deuten durch einen geschwindigkeitsbestimmenden Adsorptionsschritt am R -Ende (am O -Ende) der Phasengrenzreaktionsfolge. Die tatsächliche Geschwindigkeit des Ladungsübergangs bleibt im Gültigkeitsbereich von Gl. (9) offen; die konventionelle Austauschstromdichte nach (9) gibt hierfür nur einen unteren Grenzwert⁹.

III. Diskussion

Dem Reaktionsschema (1) lassen sich alle elektrochemischen Phasengrenzreaktionen ohne Reaktionsverzweigung unterordnen. Die Art der durch (1) formulierten Konfigurationsänderungen kann dabei sehr unterschiedlich sein. So werden bei Reaktionen kleiner anorganischer Ionen die Konfigurationsänderungen vorwiegend in sukzessiven Änderungen der Solvathülle¹⁰ bestehen; hierbei können elektronische Faktoren energetisch und kinetisch mitspielen. Bei organischen Redoxreaktionen dürften Solvatationseffekte gegenüber Orientierungseffekten oder spezifischen Bindungsbildungen zurücktreten.

⁸ Zwischen dem Gültigkeitsbereich von Gl. (9) und Gl. (4) muß ein Dispersionsgebiet liegen. In Gl. (9) treten die Koeffizienten λ_i und f_i nicht mehr auf.

⁹ Die bisherige Theorie enthielt keine Möglichkeit, α -Werte nahe bei (aber ungleich) 0 oder 1 ohne die Annahme stark unsymmetrischer Potentialschwellen zu erklären.

¹⁰ Die Vermutung, daß langsame Solvationsvorgänge polarisationsbestimmend sein könnten, wurde schon sehr zeitig geäußert; sie ist später durch die Theorie der langsamen Entladung überholt worden.

Die linearen Ansätze (1a) setzen einen Gesamtbedeckungsgrad der Grenzfläche mit Reaktionsteilnehmern $\theta_{ges} \ll 1$ voraus. Besonders bei organischen Reaktionen liegt θ_{ges} , soweit bisher bekannt, oft in der Größenordnung 1; in solchen Fällen ist Gl. (1a) durch sterische Faktoren zu erweitern.

Verzweigte Phasengrenzreaktionen sind z.B. zu erwarten bei organischen Redoxreaktionen mit Protonenaufnahme:

$$\text{Red.} \Leftrightarrow \text{Zwischenkonfigurationen} \left\{ \begin{array}{l} \stackrel{\cong Ox}{=} \\ \stackrel{\cong H^+}{=} \end{array} \right.$$

Derartige Reaktionsfolgen lassen sich nach ähnlichen Grundsätzen behandeln wie Gl. (1).

Anhang. Impedanzspektrum einer Phasengrenzreaktion mit zwei effektiven Adsorptionsschritten

Wir betrachten eine Reaktionsfolge nach Gl. (1), (1a) mit $n = 2$. Die Berechnung der Reaktionsimpedanz ergibt ¹¹:

$$\Re^* = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\frac{1}{a_R} + \frac{1}{a_o} + b \cdot \frac{1}{a_R} \cdot \frac{1}{a_o}}{1 + \lambda_R f_R \cdot b \cdot \frac{1}{a_o} + \lambda_o f_o \cdot b \cdot \frac{1}{a_R}} \quad \left. \right\} \quad (11)$$

mit $\frac{1}{a_k} = \frac{1}{j_A^k} + \frac{1-i}{zF c_k^\circ \sqrt{2 \omega D_k}}$, $k = R, O$; $b = i\omega zF\Gamma$.

Nach Trennung von Realteil und Imaginärteil erhält man ohne weitere Spezialisierung für $\omega \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{1}{\operatorname{tg} \delta^*} \right)_{\omega \rightarrow 0} = \left(\frac{1}{R_s^* \omega C_s^*} \right)_{\omega \rightarrow 0} = 1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot \sqrt{\omega}, \quad (12a)$$

$$\frac{zF}{RT} \left(R_s^* - \frac{1}{\omega C_s^*} \right)_{\omega \rightarrow 0} = -K_1 \quad (12b)$$

mit

$$K_1 = \frac{\Gamma}{zF} \left\{ \frac{\lambda_R f_R + \lambda_o f_o - 1}{c_R^\circ c_o^\circ \sqrt{D_R D_o}} + \frac{\lambda_o f_o}{(c_R^\circ \sqrt{D_R})^2} + \frac{\lambda_R f_R}{(c_o^\circ \sqrt{D_o})^2} \right\} - \left\{ \frac{1}{j_A^R} + \frac{1}{j_A^O} \right\},$$

$$K_2 = \frac{1}{zF} \left\{ \frac{1}{c_o^\circ \sqrt{2 D_R}} + \frac{1}{c_o^\circ \sqrt{2 D_o}} \right\}.$$

Sind die Reaktionsgeschwindigkeitsterme und die Potentialabhängigkeit der λ_k, f_k in 1. Näherung vernachlässigbar, so lassen sich bei variabler Konzentration c_R° und c_o° aus (12) die Adsorptionsdichte Γ und ihre durch f_R oder f_o bestimmte Potentialabhängigkeit, sowie die Ladungsübergangskoeffizienten λ_R und λ_O bestimmen.

¹¹ Gl. (11) ergibt sich aus dem Spektrum für drei Adsorptionsschritte [siche l.c. 2, Gl. (13)] im Grenzfall $j_A^3 \rightarrow \infty, \lambda_3 = f_3 = 0, \Gamma_R^\circ = \Gamma_O^\circ = \Gamma/2$. Das gleiche Resultat erhält man, wenn man im Berechnungsgang von vornherein nur zwei Adsorptionsschritte ansetzt.

Kurze Mitteilungen

Chemische Verschiebung
der magnetischen Protonenresonanz im System
Trifluoressigsäure/Perfluormethylcyclohexan

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 17. Juli 1961)

Trifluoressigsäure und Perfluormethylcyclohexan sind bei Raumtemperatur unbeschränkt mischbar. Das System enthält nur Karboxylgruppenprotonen. Es kann deshalb im ganzen Konzentrationsbereich von der reinen Säure ($c = 13,03 \text{ mol/Ltr.}$, $\gamma = 1$) bis herab zu $c \approx 0,2 \text{ mol/Ltr.}$, $\gamma \approx 0,04$ (Nachweisgrenze) kernresonanzspektroskopisch untersucht werden.

Die Frequenz der reinen Trifluoressigsäure liegt ($6,7 \pm 2 \text{ Hz}$) unter der reinen Essigsäure, obwohl diese eine relativ höhere Dimerenkonzentration besitzt. Die Trifluormethylgruppe, die bekanntlich als Substituent II. Art fungieren kann, zieht negative Ladung aus der Karboxylgruppe heraus, wodurch die Abschirmung des Protons verringert werden dürfte.

Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Resonanzfrequenz zunächst linear mit dem Molenbruch ab, durchläuft dann ein Minimum ($\gamma = 0,16$; $\Delta\nu = 51 \text{ Hz}$) und steigt schließlich wieder steil an (Abb. 1). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von REEVES und SCHNEIDER an Lösungen von Essigsäure¹ deuten wir diese Konzentrationsabhängigkeit derart, daß in verdünnter Lösung die Säure vorwiegend monomer, beim Minimum in relativ hohem Maße dimer und bei höheren Konzentrationen weitgehend multimer vorliegt.

Wegen der Wasserstoffbrückenbindung befinden sich die Protonen der Dimeren im Vergleich zu den Monomeren möglicherweise in Bereichen größerer negativer Ladungsdichte, was unter sonst gleichen Bedingungen zu größerer Abschirmung und damit zu größeren

¹ L. W. REEVES and W. G. SCHNEIDER, Trans. Faraday Soc. **54** (1958) 314.

Frequenzen führt. Mit der Ausbildung der Wasserstoffbrücke $X-H \dots Y$ wird aber das Proton wegen der Anziehung zum Atom Y etwas aus dem Bereich der σ -Elektronen der $X-H$ -Bindung herausgezogen. Außerdem wird die diamagnetische Anisotropie der $X-H$ -Bindung erhöht, und zwar sowohl durch das elektrische Feld, das vom Atom Y ausgeht, als auch durch den Anteil der Valenzformel $X \quad H \cdots Y^+$ an der Elektronenstruktur des Assoziates. Die freie diamagnetische Präzession tritt nur dann auf, wenn die Brücke $X-H \dots Y$ parallel zum angelegten Magnetfeld ist. In den beiden Richtungen senkrecht dazu nimmt die Abschirmung ab. Da das beobachtete Signal einen Mittelwert über die verschiedenen Orientierungszustände darstellt, nimmt die Resonanzfrequenz mit der Ausbildung der Brücken, also mit zunehmender Konzentration, zunächst ab².

Mit weiter zunehmender Konzentration nimmt die Frequenz wieder zu, weil die Festigkeit der H -Brücken in den Multimeren geringer ist als in den Dimeren.

Diese Auffassung steht im Einklang mit der Druck- bzw. Konzentrationsabhängigkeit der langwelligen ultravioletten Absorptionsbande bei $200 \text{ m}\mu$. Dabei handelt es sich um einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der mit wachsender Konzentration zunächst hypsochrom und dann etwas bathochrom verschoben wird. In den fest durch H -Brücken gebundenen

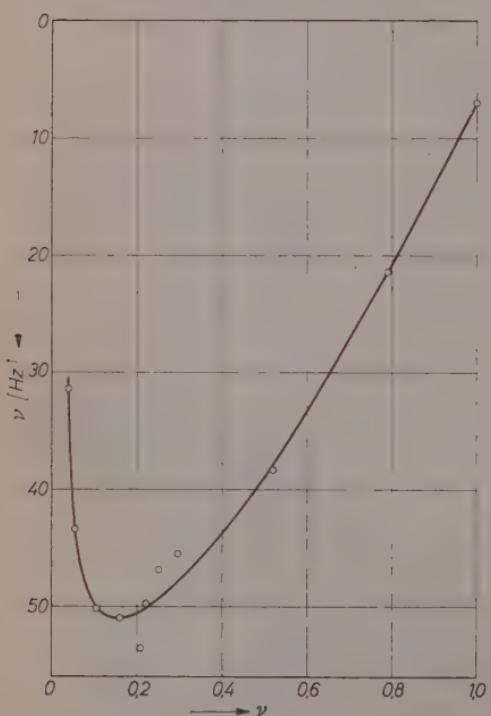


Abb. 1. Kernmagnetische Resonanzfrequenz des Trifluoressigsäure-Protons als Funktion des Molenbruchs γ in Perfluormethylcyclohexan bei Raumtemperatur. Das Karboxylgruppen-Signal der reinen Essigsäure dient als Bezugsfrequenz (oberer Bildrand)

² Vgl. z. B. J. A. POPLE, Proc. Roy. Soc. [London] A 239 (1957) 541, 550; W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN and J. A. POPLE, J. chem. Physics 28 (1958) 601.

Dimeren wird die Energie der n -Elektronen stärker erniedrigt als durch die schwächeren H -Brücken in den Multimeren³.

Bei Verdünnung der reinen Säuren mit Lösungsmitteln unterschiedlicher DK tritt das Minimum bei um so größeren Resonanzfrequenzen und Konzentrationen auf, je größer die DK des Lösungsmittels ist (Tab. 1). Dieser Effekt ist derart zu deuten, daß in Lösungsmitteln hoher DK die polaren Monomeren und Multimeren gegenüber den unpolaren Dimeren bevorzugt sind. Die maximale relative Dimerenkonzentration ist in polaren Lösungsmitteln daher geringer als in unpolaren und umgekehrt. Dieser Effekt ist so stark, daß sich sogar der Wert für das hier untersuchte System an die Folge der Werte für die Essigsäure-Lösungen anschließt, obwohl Trifluoressigsäure die schwächeren Wasserstoffbrücken bildet³.

Tabelle 1. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten (DK) auf das Minimum der Resonanzfrequenz (bezogen auf die reine Säure) als Funktion des Molenbruchs der Säure

Säure	Lösungsmittel	DK	$\nu_{fl} - \nu_{min}$	$\gamma(\nu_{min})$
Essigsäure*	1,1-Dichloräthan	9,1	15 Hz	0,21
Essigsäure*	<i>n</i> -Propylbromid	7,2	18 Hz	0,16
Essigsäure*	Tetrachlorkohlenstoff	2,25	21 Hz	0,10
Essigsäure*	Cyclohexan	2,05	25 Hz	0,04
Trifluoressigsäure**	Perfluormethylecyclohexan	2	29 Hz	0,16

* Entnommen aus den Abbildungen bei REEVES und SCHNEIDER¹.

** Diese Arbeit, $\nu_{fl} - \nu_{min}$ mit dem Faktor 2/3 umgerechnet von 60 auf 40 MHz.

Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden Proberöhrchen von 0,5 cm Durchmesser mit einer eingeschmolzenen Kapillare für das Standard verwendet. Essigsäure wurde als Bezugssubstanz genommen. Die Frequenz der Essigsäure hängt vom Wassergehalt ab, der zwar nicht

³ Vgl. z. B. G. BRIEGLB und W. STROHMEIER, Naturwissenschaften **33** (1946) 344; "Hydrogen Bonding", herausgegeben von D. HADŽI unter Mitwirkung von H. W. THOMPSON, Pergamon Press, London 1959; G. C. PIMENTEL and A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, Freeman & Co., San Francisco 1960; G. Loveluck, J. physic. Chem. **64** (1960) 385; sowie die nachfolgende Arbeit: E. LIPPERT und D. OECHSSLER, diese Z.

genau bekannt, aber konstant war. Die gefüllten Proberöhrchen wurden zum Teil mit Hostaflonstopfen verschlossen, zum Teil zugeschmolzen, wobei auf eine möglichst zentrosymmetrische Abschmelzung geachtet wurde.

Vor dem Zuschmelzen wurden die Proben in flüssiger Luft eingefroren. Zum Einbringen der reinen Trifluoressigsäure wurde an Stelle der Vorlage ein mit Schliff versehenes *NMR*-Röhrchen an der Destillationsapparatur angebracht, in das etwa eine halbe Stunde vor der Messung Trifluoressigsäure destilliert wurde. Das Röhrchen wurde abgeschmolzen, ohne daß die Säure mit der Außenatmosphäre in Berührung kam.

Die Messungen wurden an einem Varian Modell V/4302 durchgeführt, das mit einem Feld von etwa 12 kGauß und einer Frequenz von 60 MHz arbeitet.

Die gemessenen Frequenzverschiebungen sind durch die unterschiedlichen Volumensuszeptibilitäten verfälscht. Die Korrektur wurde nach dem Verfahren von REEVES und SCHNEIDER durchgeführt⁴, und zwar mit den Werten $-0,526 \cdot 10^{-6}$ für Essigsäure⁵, $-0,565 \cdot 10^{-6}$ für Trifluoressigsäure⁶ und $0,638 \cdot 10^{-6}$ für Perfluormethylcyclohexan. Der letztere Wert wurde aus den PASCALSchen Konstanten berechnet⁶, und zwar mit dem Inkrement 1,14 für den Cyclohexanring⁷.

Trifluoressigsäure der Firma Dr. Th. Schuchardt wurde entweder in einer Stickstoffatmosphäre über eine etwa 20 cm lange VIGREUX-Kolonne destilliert⁸ (der verwendete Bombenstickstoff wurde mittels Phosphorpentoxyd und Blaugel getrocknet), oder mit 20% Natriumcarbonatlösung neutralisiert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol im Soxhlet-Apparat extrahiert, im Vakuum zur Trockne eingedampft und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Natriumtrifluoracetat wurde mit konzentrierter Schwefelsäure, die zuvor bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt worden war, zur freien Säure zersetzt und diese abdestilliert⁹. Das UV-Spektrum zeigt, daß sich Trifluoressigsäure beim Stehen-

⁴ L. W. REEVES and W. G. SCHNEIDER, Canad. J. Chem. **35** (1957) 251.

⁵ W. R. ANGUS and W. K. HILL, Trans. Faraday Soc. **39** (1943) 190.

⁶ A. PASCAL, Comptes Rendus **139** (1954) 170.

⁷ J. FARQUHARSON and M. V. C. SASTRI, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1475.

⁸ G. M. BORROW, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 5802.

⁹ A. L. HENNE, Th. ALDERSON and M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 918.

lassen in Glasgefäßen verändert. Da zu vermuten war, daß die reine Säure sich vom Zersetzungprodukt abdestillieren lasse, wurde sie in einer geschlossenen Destillationsapparatur (Abb. 2) aufbewahrt und erst unmittelbar vor der Verwendung die benötigte Menge überdestilliert. Vor jeder Destillation wurde etwa 5 Minuten lang getrockneter Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Da ein Fettener der

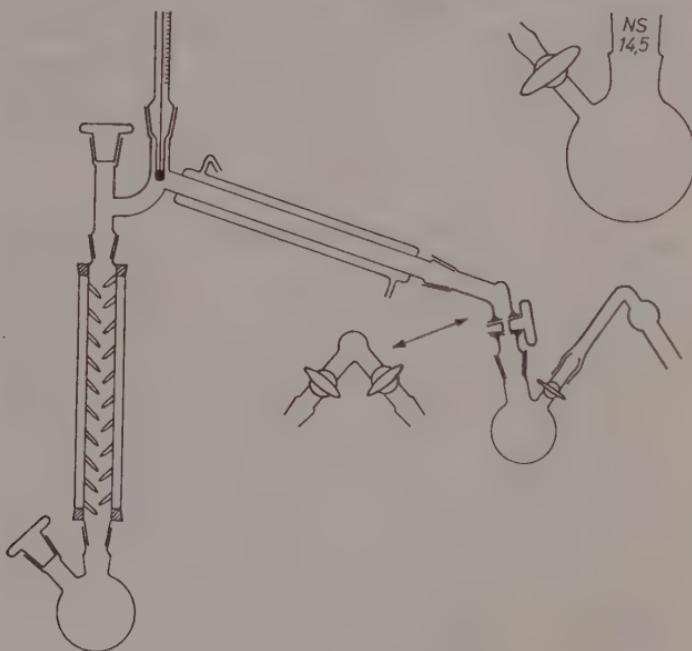


Abb. 2. Destillationsapparatur (vgl. Text)

Schliffe wegen der Eigenschaften der Säure nicht möglich war, wurden die Schliffe äußerlich mit Picein oder durch Umwickeln mit Gummiband abgedichtet.

Perfluormethylcyclohexan wurde 5 bis 6 mal etwa einen Tag lang mit Chlorsulfosäure gerührt und erhitzt. Anschließend wurde mit Natriumhydroxydlösung und danach mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Natronlauge geschüttelt. Da Perfluormethylcyclohexan nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stand, mußte es öfter zurückgewonnen werden. Die Trifluoressigsäurelösungen wurden mit 20% Natriumhydroxydlösung geschüttelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und schließlich zweimal in einer kleinen

Apparatur abdestilliert. Es wurde angenommen, daß Perfluormethylcyclohexan so wasserabstoßend ist, daß es nicht besonders getrocknet werden mußte. Trotzdem wurde es über Phosphorpentoxid aufbewahrt. Die Säure wurde bei der Destillation in einer bestimmten Menge Lösungsmittel aufgefangen und die überdestillierte Säuremenge durch Wägung bestimmt. Der Inhalt der Vorlage wurde als Stammlösung für die Herstellung verdünnterer Lösungen benutzt. Die Lösungen wurden am Tag ihrer Herstellung oder spätestens am folgenden Tag gemessen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. TH. FÖRSTER, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Ermöglichung dieser Arbeit.

E. LIPPERT, D. OECHSSLER und H. FELDBAUER

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart

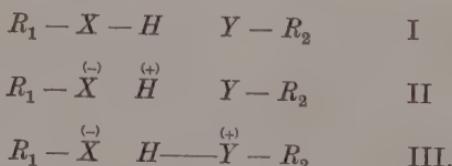
UV-absorptionsspektroskopische Messungen über die Elektronenstruktur von Karbonsäuredimeren und über die Natur der Wasserstoff-Brücke

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 27. Juni 1961)

Die Frage, ob die Wasserstoffbrücke rein elektrostatischer Natur ist oder ob sie einen quantenmechanischen Anteil besitzt, ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen¹.

In den letzten Jahren hat sich weitgehend die Auffassung durchgesetzt, daß eine Mesomerie in bezug auf die Elektronen der Assoziate besteht, daß der Anteil der Mesomerieenergie an der Bindungsenergie aber stark von der Konstitution der assoziierenden Moleküle und von anderen Faktoren abhängt². Die wichtigsten Valenzstrukturen sind²

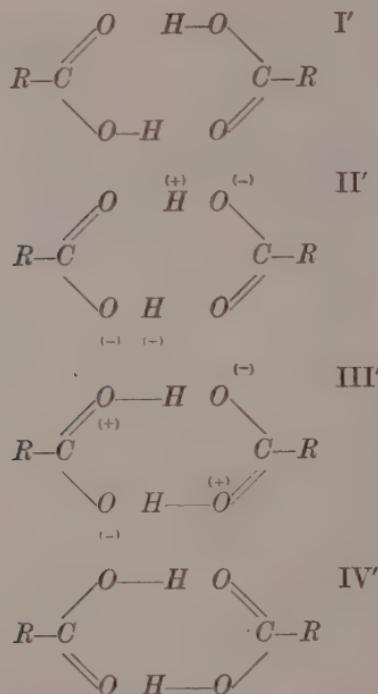


Einen besonders hohen Mesomerie-Anteil sollten Karbonsäure-Dimeren besitzen, da hier neben den Strukturen I' bis III' auch die

¹ Vgl. z.B. H. HOYER, Z. Elektrochem. **47** (1941) 451; R. BLINC, D. HADŽI und A. NOVAK, Z. Elektrochem. **64** (1960) 567; D. N. SCHIGORIN und N. S. DOKUNICHIN, Sowjetwiss., Nat. wiss. Abt. **1956**, 963; G. C. PIMENTEL, Hydrogen Bonding, Freeman & Co., London 1960; L. KELLNER, Rep. Progr. Physics **15** (1952) 1; C. A. COULSON, Research **10** (1957) 149; C. G. CANNON, Spectrochim. Acta **10** (1958) 341.

² C. A. COULSON, Valence, Oxford Univ. Press 1952; N. D. SOKOLOV, Ber. Akad. Wiss. USSR **58** (1957) 611; E. LIPPERT in Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London 1959; L. HOFACKER, Z. Naturforsch. **13a** (1958) 1044.

Struktur IV' mit Ladungsausgleich längs des Ringes wesentlich an der effektiven Elektronenstruktur des Assoziates beteiligt sein wird.



Ausgehend von der theoretisch begründeten Erfahrung, daß ein System konjugierter locker gebundener Elektronen einen Anregungszustand besitzt, in den das System durch Absorption von Licht übergehen kann, und der sich aus ähnlichen Valenzstrukturen (aber mit anderen Linear-Koeffizienten als der Grundzustand) konstruieren läßt, haben wir das Absorptionsspektrum der Essigsäure und einiger Halogenessigsäuren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich auf eine den Dimeren eigentümliche Sonderabsorption hin untersucht.

Die Intensität eines solchen Absorptionsgebietes dürfte gering sein ($\varepsilon \approx 0,1 \dots 0,001$), da der Übergang Symmetrie- und Bahnverboten ist (die Achsen der n - und p_n -Funktionen stehen senkrecht aufeinander; die Dimeren besitzen ein Symmetriezentrum)³.

³ Vgl. G. A. ANSLOW, Discuss. Faraday Soc. 9 A III (1950) 9; C. SANDORFY, Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, Verlag Chemic, Weinheim 1961.

Bei Essigsäure und Dichloressigsäure haben wir die in Tab. 1 angegebenen Sonderabsorptionen gefunden. Die Bande tritt nur bei mittleren Konzentrationen auf, bei denen nach den Ergebnissen von magnetischen Protonenresonanz- und UV-Absorptionsmessungen eine relativ hohe Dimerenkonzentration zu erwarten ist⁴.

Bei niederen Konzentrationen überwiegt der Anteil der Monomeren, bei höheren Konzentrationen der Anteil der Multimeren. Die $\pi^* \leftarrow n$ -Absorption der Dimeren liegt (im Dampf) bei 200 m μ . Die Intensität ist

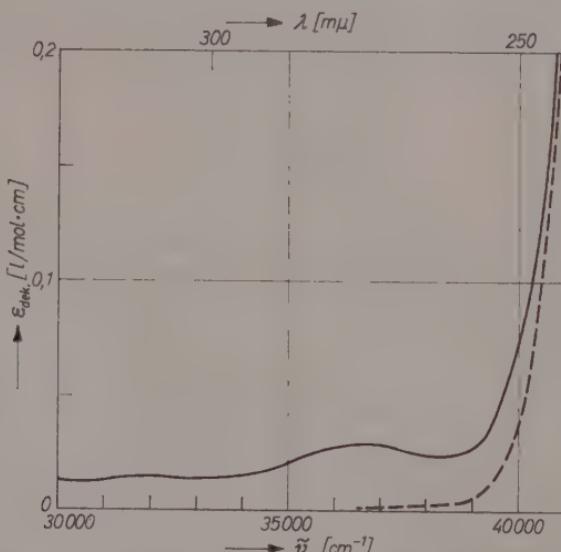


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Essigsäure in Cyclohexan, $c = 0,87 \text{ mol/l}$, $d = 1 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$ (ausgezogene Linie). Gestrichelt: Dgl. 96% Essigsäure mit 4% Wasser

zu gering ($\epsilon \approx 60$), als daß die beobachtete Sonderabsorption auf eine Aufspaltung infolge Kopplung der $\pi^* \leftarrow n$ -Übergänge zurückgeführt werden könnte⁵.

Die Bande verschwindet bei Zusatz von Wasser, das mit den Karbonsäuren Mischassoziate bildet (Abb. 1).

⁴ L. W. REEVES und W. G. SCHNEIDER, Trans. Faraday Soc. **54** (1958) 314; E. LIPPERT und D. OECHSSLER, diese Z., im Druck; G. BRIEGLB und W. STROHMEIER, Naturwiss. **33** (1946) 344; D. L. MARTIN und F. I. C. ROSSOTTI, Proc. Chem. Soc. **1961**, 73.

⁵ Vgl.: A. EL BAYOUMI, Thesis, Tallahassee (Florida) 1961; A. HOSAJA, J. TANAKA und S. NAGAKURA, Technical Report of J.S.S.P. Tokyo, A **20** (1961).

Die Extinktion ist bei Dichloressigsäure um eine Größenordnung stärker als bei Essigsäure. Das ist zu erwarten, da infolge der Drehbarkeit der $CHCl_2$ -Gruppe um die $C-C$ -Bindung das Symmetriezentrum der Assoziate im Mittel aufgehoben wird und der Übergang weniger stark verboten ist.

Eine zusätzliche Absorption wurde auch an Lösungen von Trifluoressigsäure in Methyleyclohexan und Perfluormethylcyclohexan bei $41\,000\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die jedoch nicht mit Sicherheit den Dimeren zugeschrieben werden kann, da bei hohen Konzentrationen eine teilweise Zersetzung der Säure in Anhydrid und Wasser stattfindet.

Monochloressigsäure wurde wegen der geringen Löslichkeit nicht untersucht.

Experimentelles

Die Spektren wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 linear in Extinktion registriert. Im Meßstrahl befanden sich zwei hintereinander gestellte Küvetten, die beide mit der Lösung gefüllt waren. Im Vergleichsstrahl befanden sich zwei diesen gleiche Küvetten, von denen die eine (längere) mit dem reinen Lösungsmittel, die andere mit der reinen Säure gefüllt war. Die optischen Schichtdicken der beiden Komponenten waren in beiden Strahlengängen die gleichen, nur lag die Säure im Meßstrahl im wesentlichen als Dimeres vor, aber im Vergleichsstrahl als Multimeres. Im Spektralbereich der Sonderabsorption wurden demnach wahre Differenzmessungen durchgeführt.

Die Differenzmessungen konnten nicht gegen verdünntere Lösungen durchgeführt werden, da dann die Schichtdicke und die Eigenabsorption des Lösungsmittels zu groß wurden.

Die Säuren und Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet, aber jede Substanz (außer Dichloressigsäure und Methyleyclohexan) nach mindestens zwei verschiedenen Methoden. Die gleichen Messungen wurden nacheinander mit den Produkten dieser

verschiedenartigen Methoden durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Sonderabsorption stets bei der gleichen Wellenzahl, aber je nach Trocknungsgrad mit unterschiedlicher Intensität auftritt.

Tabelle 1. Maxima der Sonderabsorption von Karbonsäuredimeren. Geschätzte ϵ -Werte für den Fall der absoluten Wasserfreiheit

Säure	$\tilde{\nu}(\epsilon_{\max})$	ϵ_{\max} l/mol · cm
Essigsäure	$36\,500\text{ cm}^{-1}$	0,03
Dichloressigsäure	$(\lambda \approx 270\text{ m}\mu)$	0,15

Die in der Tab. 1 angegebenen Extinktionskoeffizienten sind die für den Fall absoluter Trocknung geschätzten Werte.

Eine ausführliche Arbeit über diese Messungen und an (auch in den Brücken deuterierten) Propionsäure-Dimeren sowie an Dimethylboracetat ist in Vorbereitung und soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Wir danken Herrn Professor Dr. Th. FÖRSTER, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Ermöglichung dieser Arbeit.

ERNST LIPPERT und DIETER OECHSSLER

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Stuttgart

Potentialabhängigkeit und Ladungsübergangskoeffizienten der Tl/Tl^+ -Reaktion

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 21. Juli 1961)

Um Einblicke in den Mechanismus elektrochemischer Phasengrenzreaktionen zu erhalten, sind Untersuchungen an Systemen mit merklicher Adsorption besonders erwünscht, da nur in diesem Fall Reaktionszwischenzustände an der Phasengrenze direkt erfaßbar sind. Ein geeignetes System dieser Art ist die Tl/Tl^+ -Reaktion. Bei dieser Reaktion läßt sich die Adsorption von Reaktionspartnern ohne wesentliche Erschwerung durch anderweitige Faktoren (Komplexbildung in Lösung usw.) messen; weiterhin ist es vorteilhaft für die theoretische Diskussion, daß sich hier die Ladung des reagierenden Teilchens nur um 1 Einheit ändert.

Im folgenden werden impedanzspektrometrische Untersuchungen am System $Tl(Hg)/Tl^+$ (1 m $NaClO_4$, aq) mitgeteilt. Die theoretischen Grundlagen des Meßverfahrens sind in¹ behandelt.

Ergebnisse

Vorausgehende Auswertungen^{1a} der Potentialabhängigkeit der Adsorptionsdichten Γ_R und Γ_O der reduzierten und oxydierten Komponente unter Zugrundelegung einer Reaktionsfolge mit 3 effektiven Adsorptionsschritten hatten gezeigt, daß die Adsorptionszustände Γ_R und Γ_O annähernd identisch sein müssen. Wir versuchen deshalb im folgenden, die Tl/Tl^+ -Reaktion durch 1 effektiven Zwischenzustand und 2 Adsorptionsschritte zu beschreiben. In das Impedanzspektrum gehen bei 2 Adsorptionsschritten folgende Parameter ein: die Lösungs-

¹ W. LORENZ und G. SALIÉ, a) Z. physik. Chem. (1961) im Druck.
b) Z. physik. Chem. Neue Folge 29 (1961) 390.

Konzentrationen c_R° und c_O° ; die Diffusionskoeffizienten D_R und D_O^2 ; die Austauschstromdichten j_A^R und j_A^O ; die (potentialabhängige) Adsorptionsdichte Γ , sowie je zwei Potentialabhängigkeitssfaktoren f_R , f_O und Ladungsübergangskoeffizienten λ_R , λ_O , die jeweils zusammen gleich 1 sein müssen. Der Reaktionsweg der Phasengrenzreaktion wird in erster Linie durch die f_i - und λ_i -Koeffizienten gekennzeichnet.

Aus der Reaktionsimpedanz lässt sich nach zwei Methoden eine Größe K_1 ermitteln [siehe^{1b}, Anhang]. Bei hinreichend großen Austauschstromdichten der Adsorptionsschritte ist

$$K_1 = \frac{2}{zF} \cdot \Gamma \left\{ \frac{\lambda_R f_R + \lambda_O f_O - 1}{d_R d_O} + \frac{\lambda_O f_O}{d_R^2} + \frac{\lambda_R f_R}{d_O^2} \right\} \quad (1)$$

mit

$$d_R = c_R^\circ \sqrt{2 D_R}, \quad d_O = c_O^\circ \sqrt{2 D_O}.$$

Je nach Konzentrationsverhältnis c_R°/c_O° erhält man hieraus meßbare Größen x_i mit folgender Bedeutung:

d_R/d_O	x_i	$\frac{2,3 RT}{zF} \frac{\partial \log x_i}{\partial \epsilon}$
$d_R \ll d_O$	$x_1 \equiv \frac{zF}{2} \cdot K_1 \cdot d_R = \lambda_O f_O \cdot \Gamma / d_R$	$\approx f_R$
$d_R \ll d_O$	$x_2 \equiv \frac{zF}{2} \cdot K_1 \cdot d_R^2 / d_O = \lambda_O f_O \cdot \Gamma / d_O$	$\approx -f_O$
$d_R \gg d_O$	$x_3 \equiv \frac{zF}{2} \cdot K_1 \cdot d_O = \lambda_R f_R \cdot \Gamma / d_O$	$\approx -f_O$
$d_R \gg d_O$	$x_4 \equiv \frac{zF}{2} \cdot K_1 \cdot d_O^2 / d_R = \lambda_R f_R \cdot \Gamma / d_R$	$\approx f_R$
$d_R = d_O$	$x_5 \equiv \frac{zF}{2} \cdot K_1 \cdot d = (2\lambda_R - 1)(2f_R - 1) \cdot \Gamma / d$	

(2)

Abb. 1 zeigt x_1 bis x_4 in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential³. Die Auswertung der Kurvenneigungen nach Gl. (2), Spalte 3,

² Die Diffusionskoeffizienten von Tl in Hg und von Tl^+ in 1 m $NaClO_4$, aq wurden durch Transitionszeitmessungen bei konstantem Einschaltstrom im Zeitbereich $10^{-3} \dots 1$ s gesondert bestimmt: $D_R = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$; $D_O = 20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ($25^\circ C$).

³ Die Konzentrationen c_R° und c_O° wurden für jede Messung vorgegeben, gemessen. Zur Ermittlung der Phasengrenzimpedanz wurde der Elektrolytwiderstand an jedem Einzeltropfen nach Polarisation auf negative Potentiale bei hohen Frequenzen bestimmt.

ergibt: $f_R = 0,6 \pm 0,1$; $f_0 = 0,4 \pm 0,1$. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die λ_i und f_i in erster Näherung potentialunabhängig sind, was durch das Ergebnis gestützt wird. Die Parallelversetzung der Kurven x_1/x_4 und x_2/x_3 wird durch den Quotienten $\lambda_0 f_0 / \lambda_R f_R$ bestimmt; hieraus ergeben sich die Ladungsübergangskoeffizienten: $\lambda_R = 0,7 \pm 0,1$; $\lambda_0 = 0,3 \pm 0,1$. Die Adsorptionsdichte beträgt beim Normalpotential ε_N ($c_R^\circ = c_0^\circ$) mit einem Unsicherheitsfaktor 1,5: $\Gamma(\varepsilon_N)/c = 1 \cdot 10^{-5}$ cm.

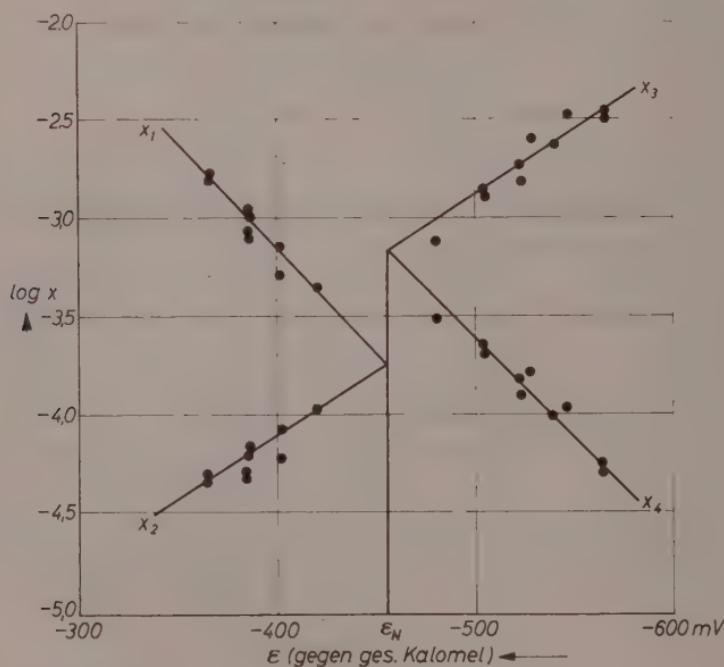


Abb. 1. Potentialabhängigkeit von x_1 bis x_4

Die Werte für λ lassen sich überprüfen durch x_5 . In Nähe des Normalpotentials sind die K_1 -Werte relativ klein; man erhält aus x_5 nach Gl. (2): $(2\lambda_R - 1)(2f_R - 1) = 0,06 \pm 0,04$, in befriedigender Übereinstimmung mit den vorherigen Ermittlungen von λ_R und f_R .

Außer den K_1 -Werten wurden Impedanzspektren in einem breiteren Frequenzbereich gemessen. Als Beispiele sind in Abb. 2 Verlustfaktorspektren, in Abb. 3 Differenzspektren der kapazitiven und ohmschen Komponente dargestellt. Die ausgezogenen Kurven in beiden

Abbildungen sind unter Vernachlässigung der Reaktionsgeschwindigkeitsterme des Impedanzspektrums berechnet:

$$\frac{1}{\operatorname{tg} \delta^*} = 1 + \frac{2(\alpha - \beta)\sqrt{\omega}}{1 + 2\beta\sqrt{\omega} + 2\alpha\beta\omega}, \quad (3)$$

$$\frac{zF}{RT} \left(\frac{1}{\omega C_s^*} - R_s^* \right) = \frac{2K_2(\alpha - \beta)}{1 + 2\alpha\sqrt{\omega} + 2\alpha^2\omega} \quad (4)$$

mit $K_2 = \frac{1}{zF} \left(\frac{1}{d_R} + \frac{1}{d_O} \right)$, $\alpha = \Gamma \left(\frac{\lambda_O f_O}{d_R} + \frac{\lambda_R f_R}{d_O} \right)$, $\beta = \frac{\Gamma}{d_R + d_O}$.

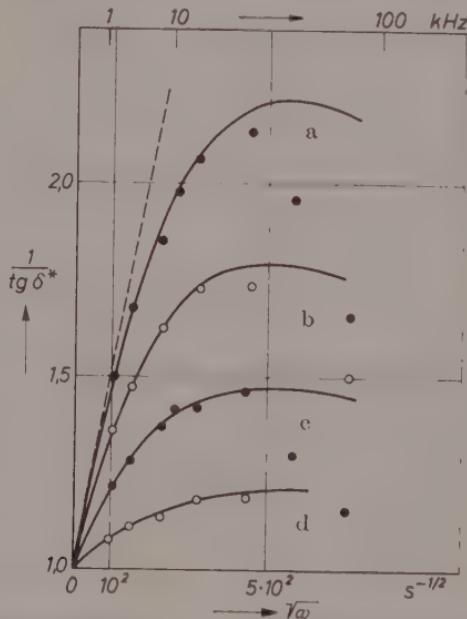


Abb. 2. Verlustfaktorspektren. ● ○ Meßpunkte, — berechnet nach Gl. (3),
— — Anfangsneigung zur Bestimmung von K_1

Kurve	c_R°	$c_O^\circ [\text{Mol cm}^{-3}]$
a	$2 \cdot 10^{-5}$	
b	$1 \cdot 10^{-5}$	
c	$5 \cdot 10^{-6}$	
d	$2 \cdot 10^{-6}$	
		$5 \cdot 10^{-7}$

Experimentelle Abweichungen von Gl. (3), (4) zeigen sich oberhalb ~ 15 kHz; hieraus lassen sich die Austauschstromdichten der Adsorptionsschritte j_A^i in der Größenordnung $\gtrsim 1 \text{ A cm}^{-2}$ unter den vorliegenden Konzentrationsbedingungen abschätzen.

Die den Auswertungen zugrunde liegenden Ansätze verlangen bei konstantem Elektrodenpotential Proportionalität von Γ und c . Die

Zunahme von Γ mit c wird bei größeren Adsorptionsdichten ($\gtrsim 10^{-10}$ Mol cm^{-2} ; Bedeckungsgrad $\gtrsim 10^{-2}$) merklich schwächer. Diese Abweichung von der Linearität lässt sich in der Theorie und dem Auswertungsgang erforderlichenfalls leicht berücksichtigen.

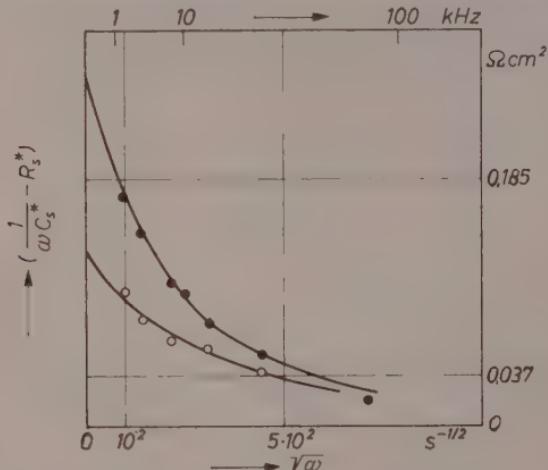


Abb. 3. Differenzspektren der kapazitiven und ohmschen Impedanzkomponente.
Daten wie Abb. 2, Kurve c, d

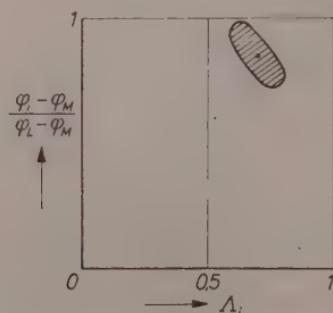


Abb. 4. q_i/A_i -Diagramm. φ_i , φ_M , φ_L = mittleres elektrisches Potential im Reaktionszwischenzustand, im Metall bzw. in Lösung; A_i = Ladungsübergangs-koordinate (bei 2 Adsorptionsschritten ist $A_i = \lambda_R$)

Mit den ermittelten Werten für λ_R und f_R ergibt sich unter Berücksichtigung der Auswertungsunsicherheiten die in Abb. 4 angegebene Lage des effektiven Reaktionszwischenzustandes der Tl/Tl^+ -Reaktion im q_i/A_i -Diagramm.

G. SALIÉ und W. LORENZ

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Leipzig

Buchbesprechung

Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. Vol. 3 and 4. Magnetic and optical properties.

Wie in den vorangehenden, hauptsächlich den Halbleitern gewidmeten Bänden, sind auch hier entweder in englischer, deutscher oder französischer Sprache jene Vorträge gesammelt, die auf der 1958 in Brüssel während der Weltausstellung veranstalteten Tagung gehalten wurden. Die einzelnen Arbeiten sind in der Regel kurze Originalmitteilungen, durchschnittlich 9 Druckseiten umfassend, und behandeln vielfach Probleme mit technischem Interesse.

Band 3 ist ausschließlich magnetischen Fragen gewidmet, wobei Ferrite und Granate einen Hauptteil des Raumes einnehmen. Eine größere Zahl von Arbeiten befaßt sich ferner mit Problemen der Magnetisierungskurve bei Metallen und Legierungen sowie mit Anwendungen der para- und ferromagnetischen Resonanzen.

Band 4 ist zur Hälfte optischen Eigenschaften, insbesondere der Elektrolumineszenz, den Phosphoren und Photozellen gewidmet. Der Rest des Bandes behandelt unter anderem Masers, dielektrische und piezoelektrische Erscheinungen. Eine größere Anzahl von Arbeiten ist der Strahlungsschädigung, insbesondere bei Halbleitern und Ferromagneticum, gewidmet. Diese Zusammenstellung ist recht wertvoll, da man beispielsweise über die Strahlungsschädigung der Ferromagneticum in der übrigen Literatur nur wenig findet. A. Seeger

Autorenregister von Band 29

- BARTHEL, J., BECKER, F., und SCHMAHL, N. G., Untersuchungen über die Grundlagen der thermometrischen Titration. 58.
- BECKER, F., s. BARTHEL, J., und SCHMAHL, N. G.
- BECKER, F., s. WALISCH, W.
- BEHL, W. K., and GAUR, H. C., Differential Thermal Analysis in the Study of Phase Changes in the Dehydration of Disodium Hydrogen Phosphate Hydrates. 289.
- BENZ, R., und SCHMALZRIED, H., Zur Messung der freien Bildungsenthalpien fester Phasen im System $PbO-SiO_2$ mit Hilfe galvanischer Festkörperketten. 77.
- BOCZEK, A., s. SACKMANN, H.
- BUCHERT, H., und ZEIL, W., Die Schwingungsspektren von $(CH_3)_3 SiCCH$, $(CH_3)_3 SiCCD$ und $(CH_3)_3 SiCCSi$ ($CH_3)_3$. 317
- CAFFERATA, L. F. R., SICRE, J. E., und SCHUMACHER, H. J., Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Nitroxychlorid (NO_3Cl). 188
- DREYER, R., Über Halogensubstitutionsreaktionen am $PtCl_6^{2-}$ -Komplex. Das System $PtCl_6^{2-}-Br^-$. 347.
- FELDBAUER, H., s. LIPPERT, E., und OECHSSLER, D.
- GAUR, H. C., s. BEHL, W. K.
- GEISELER, G., und THIERFELDER, W., Bestimmung der Bildungswärme des gasförmigen Methylnitrits. 248.
- GROSSMANN, S., Zur quantenmechanischen Behandlung unelastischer H_2-H -Stöße. 83.
- GÜSTEN, H., s. SCHULTE-FROHLINDE, D.
- HATTENBACH, K., s. WEISS, A.
- JAMES, W. J., and STRAUMANIS, M. E., Lattice Parameter and Coefficient of Thermal Expansion of Vanadium. 134.
- JOSHI, S. K., and MITRA, S. S., Thermal Expansion of Ionic Crystals. 95.
- KIRCHNER, H. H., Ultrarot- und RAMAN-spektroskopische Untersuchung des 1,4-Dioxans. 166.
- KLEINPAUL, W., Berechnung von Aktivierungsenergien. III. Grundlagen der klassisch-korpuskularen-Behandlung. 201.
- LEONHARDT, H., und WELLER, A., Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte bei der Fluoreszenzlösung. 277.
- LIPPERT, E., und OECHSSLER, D., UV-absorptionsspektroskopische Messungen über die Elektronenstruktur von Karbonsäuredimeren und über die Natur der Wasserstoff-Brückenbindung. 403.
- , —, und FELDBAUER, H., Chemische Verschiebung der magnetischen Protonenresonanz im System Trifluoressigsäure/Perfluormethylecyclohexan. 397.

- ORENZ, W., und SALIÉ, G., Reaktionsschritte der elektrochemischen Phasengrenzreaktion. 390.
, s. SALIÉ, G.
LEHROTRA, R. C., s. RAI, A. K.
LITRA, S. S., s. JOSHI, S. K.
LIETTNACHT, H., s. STROHMEIER, W.
LORAW, R., und WITT, H. T., Über eine photochemische Reaktion bei der Photosynthese. IV. Mitteilung. 1.
, —, Zusammenhang zwischen Zellstruktur, Energiewanderung und Chlorophyllreaktion. Die $\pi-\pi^*$ -Tripletzustände des Chlorophylls in Pflanzenzellen. VI. Mitteilung. 25.
MROWEC, S., Markenmethode in den Untersuchungen des Mechanismus der Oxydation von Metallen und Legierungen. 47.
MÜLLER, A., s. ZIEGER, G., und WITT, H. T.
NEUMANN, K., und RAMOLLA, B., Der Verdampfungskoeffizient des flüssigen und festen Quecksilbers in der Nähe des Gefrierpunktes. 145.
NOLLER, H., s. SCHWAB, G.-M., und SCHMATZ, W.
OBER, H., s. SUHRMANN, R., und WEDLER, G.
PECHSSLER, D., s. LIPPERT, E.
, s. LIPPERT, E., und FELDBAUER, H.
RAI, A. K., and MEHROTRA, R. C., Some Lower *n*-Alkanoate Complexes of Bivalent Metals in Aqueous Solutions. Copper Mono-Acetato and Zinc Mono-Acetato Complexes. 237.
RAMOLLA, B., s. NEUMANN, K.
SACKMANN, H., und BOČZEK, A., Das Verhalten binärer flüssiger Mischphasen. II. Über die Zusatzkompressibilität beim Mischen in Systemen aus Tetrachloriden. 329.
SALIÉ, G., und LORENZ, W., Potentialabhängigkeit und Ladungsübergangskoeffizienten der Tl/Tl^+ -Reaktion. 408.
, s. LORENZ, W.
SANDSTEDT, G., Über die energetische Auswertung von Adsorptionsisothermen, angewandt auf die Adsorption von Stickstoff und Argon an Bleiglanz. 99.
, —, Thermodynamische Betrachtung zur BET-Theorie und zur Polanyi-Theorie der Gasadsorption. 120.
SASISEKHARAN, V., Dispersion of Optical Activity in Amino Acids and Proteins. 219.
SAXENA, R. S., and SAXENA, G. P., Electrometric Study on Acid-Molybdate System and the Formation of Polyanions. 181.
SAXENA, G. P., s. SAXENA, R. S.
SCHMAHL, N. G., s. BARTHEL, J., und BECKER, F.
SCHMALZRIED, H., s. BENZ, R.
SCHMATZ, W., s. SCHWAB, G.-M., und NOLLER, H.
SCHNEIDER, G., s. WILHELM, G.
SCHULTE-FROHLINDE, D., und GÜSTEN, H., Strahlenchemische *cis* \leftrightarrow *trans*-Umlagerung durch Energieübertragung. 281.
SCHUMACHER, H. J., s. CAFFERATA, L. F. R., und SICRE, J. E.

- SCHWAB, G.-M., SCHMATZ, W., und NOLLER, H., Die Kinetik der Äthylenhydrierung an Nickel bei höherem Druck. 356.
- SICRE, J. E., s. CAFFERATA, L. F. R., und SCHUMACHER, H. J.
- SPALTHOFF, W., Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Metallhydriden 258.
- STRAUMANIS, M. E., s. JAMES, W. J.
- STROHMEIER, W., und MITTNACHT, H., Reaktionsmechanismus und Kinetik der Austauschreaktion von *C*-14-Benzol mit Benzolchromtricarbonyl. 339.
- SUHRMANN, R., OBER, H., und WEDLER, G., Beeinflussung von Elektronenaustrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme von *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn* und *Ga* durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K. 305.
- THIERFELDER, W., s. GEISELER, G.
- WALISCH, W., und BECKER, F., Kontinuierliche Temperaturregelung mit Hilfe eines optisch gesteuerten Regelthermometers. 371.
- WEDLER, G., s. SUHRMANN, R., und OBER, H.
- WEISS, A., und HATTENBACH, K., Kernquadrupolkopplung und Ladungsverteilung im Natriumnitrit, $NaNO_2$. 293.
- WELLER, A., s. LEONHARDT, H.
- WILHELM, G., und SCHNEIDER, G., Verdampfungsgleichgewichte im System Stickstoff—Sauerstoff bei 77,50°K. 43.
- WITT, H. T., s. MORAW, R.
—, s. ZIEGER, G., und MÜLLER, A.
- YASUDA, M., Stability of Complexes of Several 8-Substituted Quinoline Derivatives Formed with Bivalent Metals. 377.
- ZEIL, W., s. BUCHERT, H.
- ZIEGER, G., MÜLLER, A., und WITT, H. T., Über eine photochemische Reaktion bei der Photosynthese. Tieftemperaturmessungen und Lösung durch paramagnetische Gase. V. Mitteilung. 13.